

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 3: C08K 5/15, 5/34; C07D 307/83, 209/34, 493/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 80/01566 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. August 1980 (07.08.80)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH80/00017

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Februar 1980 (05.02.80)(31) Prioritätsaktenzeichen: 1104/79  
8793/79(32) Prioritätsdaten: 5. Februar 1979 (05.02.79)  
28. September 1979 (28.09.79)

(33) Prioritätsland: CH

(71) Anmelder: SANDOZ A.G. [CH/CH]; Lichtstrasse 35,  
4002 Basel (CH).(72) Erfinder: HINSKEN, Hans; Salzerstrasse 3, 7850 Lör-  
rach (DE). MAYERHÖFER, Horst; Therwilerstrasse  
43a, 4104 Oberwil (CH). MÜLLER, Wolfgang; Bet-  
tenstrasse 22, 4123 Allschwil (CH). SCHNEIDER,Hermann; Hornboden 3, 7883 Grenzach-Wyhlen  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT, BR, CH, DE, JP, NL, NO, SE.

Veröffentlicht  
Mit dem internationalen Recherchenbericht

(54) Title: BENZOFURAN-2-ONIC OR INDOLIN-2-ONIC COMPOUNDS AS STABILIZERS OF POLYMERS

(54) Bezeichnung: BENZOFURANON (2) ODER INDOLINON (2) VERBINDUNGEN ALS STABILISATORE FÜR PO-  
LYMERE

## (57) Abstract

They are used as antioxidizing of organic polymers benzofuran-2-onic and/or indolin-2-onic compounds which present in the position 3, either at least one hydrogen atom, or an organic remains bound by a double binding to the rest of the molecule, and/or optionally substituted bis-3-benzofuran-2-onic compounds and/or optionally substituted bis-3-indolin-2-onic compounds. These compounds having the following characteristics: (i) The benzofuran-2(3H)-onic compounds unsubstituted in the position 3 having in the position 5 no hydroxyl esterically inhibited by a tert. butyl group; (ii) the indolin-2-onic compounds, in as much as in these compounds the nitrogen atom (1-) is bound to a hydrogen atom or to an alkyl or aralkyl group and only the position 3 has an additional substituent, wherein this additional substituent has no acetamidic structure; (iii) the polymer organic material being substantially free of halogen when 3-acyl-benzofuran-2-onic compounds are used. The invention relates also to polymer materials stabilized in this manner. New benzofuran-2-onic and indolin-2-onic compounds are disclosed which present in the molecule thereof at least two benzofuran-2-onic and indolin-2-onic cores; These cores are connected either directly in their position 5, or bridged by means of an organic remains in position 3-, 5- or 7.

## (57) Zusammenfassung

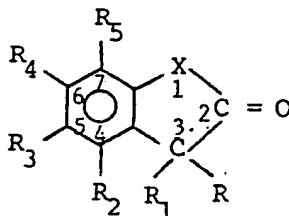
Verwendung von Benzofuranon(2)verbindungen und/oder Indolinon(2)verbindungen, und/oder Indolinon(2)verbindungen, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)verbindungen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)-verbindungen als Antioxydantien für polymere organische Materialien, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)on-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-) Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und (iii) bei der Verwendung von 3-Acyl-benzofuranon(2)en das polymere organische Material im wesentlichen halogenfrei ist, sowie derart stabilisierte polymere Materialien. Neue Benzofuranon(2)- und Indolinon(2)-verbindungen, welche im Molekül mindestens 2 Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kerne enthalten, welche entweder in ihrer 5-Stellung direkt oder auch in 3-, 5- oder 7-Stellung über ein organisches Brückenglied miteinander verbunden sind.

## Benzofuranon (2) oder Indolinon (2) Verbindungen als Stabilisatoren für Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von gegebenenfalls substituierten Benzofuranon(2)verbindungen und/oder gegebenenfalls substituierten Indolinon(2)verbindungen als Stabilisatoren in polymeren organischen Materialien.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von Benzofuranon(2)verbindungen und/oder Indolinon(2)verbindungen, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)verbindungen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)verbindungen als Stabilisatoren für polymere organische Materialien, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)on-Verbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-) Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und (iii) bei der Verwendung von 3-Acyl-benzofuranon(2)en das polymere organische Material im wesentlichen halogenfrei ist.

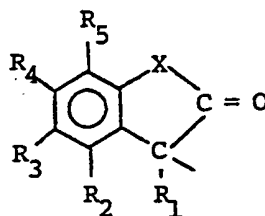
Insbesondere betrifft die Erfindung die obige Verwendung als Stabilisatoren von Verbindungen der Formel



(I),

worin im einzelnen bedeuten:

R Wasserstoff oder



(a/1),

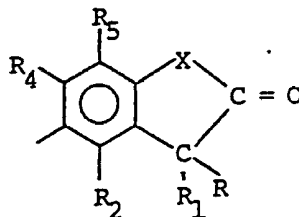
oder

R und R<sub>1</sub> zusammen einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest

R<sub>1</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C<sub>1-22</sub>), Cycloalkyl-(C<sub>5,6</sub>), Alkyl(C<sub>1-5</sub>)cycloalkyl(C<sub>5,6</sub>), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder, für X = Sauerstoff: einen über dessen 7-Stellung gebundenen gegebenenfalls substituierten Benzofuranon(2) rest,

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C<sub>1-12</sub>), höchstens zwei dieser Substituenten Cycloalkyl-(C<sub>5,6</sub>), Alkyl(C<sub>1-5</sub>)cycloalkyl(C<sub>5,6</sub>), Hydroxyl, Alkoxy(C<sub>1-22</sub>), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C<sub>1-18</sub>)carbonyloxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl- oder Heterocyclocarbonyloxy, Chlor, höchstens einer dieser Substituenten Alkoxy(C<sub>1-12</sub>)carbonyl, Aryloxy-carbonyl, COOH, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Phenylmerkaptol, Aminocarbonyl, -CH=O, Alkyl(C<sub>1-22</sub>)carbonyl, Cycloalkyl(C<sub>5-10</sub>)carbonyl, oder gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, wobei die drei letztgenannten Substituenten immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart sind oder

R<sub>3</sub> auch einen Rest



im weiteren

$R_2$  und  $R_3$  zusammen einen ankondensierten Benzolrest,

$R_3$  und  $R_4$  zusammen

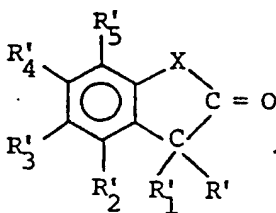


dessen Brückensauerstoff in 5- oder 6-Stellung gebunden ist, oder

$R_4$  und  $R_5$  zusammen Tetramethylen, oder einen Rest (b/l), dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist, wobei, wenn ein Rest (b/l) anwesend ist, X immer Sauerstoff bedeutet,

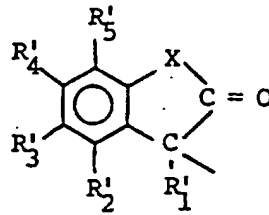
X Sauerstoff, oder ein durch Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl, Benzyl, ( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiertes Stickstoff, wobei das Molekül als Substituenten höchstens einen direkt gebundenen Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)-rest aufweist, und wenn weder  $R_1$  noch  $R_3$  alleine noch  $R_1$  zusammen mit R einen direkt gebundenen Rest einer Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)-verbindung bilden: einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  oder  $R_5$  oder  $R_1$  zusammen mit R auch ein geeignetes Brückenglied bilden kann, welches weitere Reste einer Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindung, welche in 3-Stellung mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, tragen kann, wobei im weiteren die in 3-Stellung unsubstituierten Benzofuranon-2(3H)-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert.-Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen insofern deren (1-)Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist.

Die erfindungsgemäße Verwendung der oben beschriebenen Substanzklassen beinhaltet vorzugsweise Verbindungen der Formel



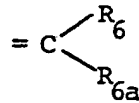
(I a),

worin R' Wasserstoff oder



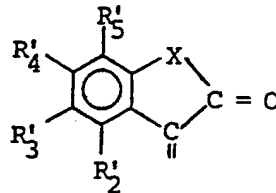
(aa/1),

oder R' und R'1 zusammen einen Rest



(a/2),

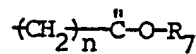
oder



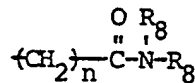
(a/3),

oder

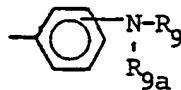
R'1 Wasserstoff, Alkyl(C<sub>1-22</sub>), Cycloalkyl(C<sub>5,6</sub>), Alkyl(C<sub>1-5</sub>)cycloalkyl-(C<sub>5,6</sub>), einen gegebenenfalls durch 1-3 Alkyl(C<sub>1-12</sub>)reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy(C<sub>1-12</sub>)rest oder 1 Acyl(C<sub>1-18</sub>)oxyrest, 1 Chlor oder 1 Nitrogruppe substituierten Phenylrest oder



(a/4),

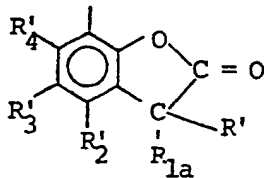


(a/5),



(a/6),

und für X = Sauerstoff: auch



(a/7),

X Sauerstoff oder  $-NR_{10}$ , wobei wenn  $X = -NR_{10}$  und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist,

$R_{1a}$  einen gegebenenfalls durch 1-3 Alkyl( $C_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy- ( $C_{1-12}$ )rest oder 1 Acyl( $C_{1-18}$ )oxyrest oder 1 Nitrogruppe oder 1 Chlor substituierten Phenylrest,

$R_2^1, R_3^1, R_4^1, R_5^1$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-12}$ ), höchstens zwei der Substituenten  $R_3, R_4, R_5$  Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ ) cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Hydroxyl, Alkoxy( $C_{1-22}$ ), Alkyl( $C_{1-18}$ )-carbonyloxy, Phenylcarbonyloxy oder Chlor oder einer dieser Substituenten gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen bis zu 16 C-Atomen substituiertes Phenoxy, Phenylalkyl( $C_{1-9}$ ), dessen Phenylkern durch Alkyl( $C_{1-12}$ ), Hydroxyl, Alkyl( $C_{1-18}$ )carbonyloxy, und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert sein kann, Alkoxy( $C_{1-22}$ )carbonyl, Phenoxy-carbonyl, COOH, Nitro, Phenylmerkapto dessen Phenylkern bis zu 3 Substituenten tragen kann und gegebenenfalls durch Alkyl( $C_{1-12}$ ), Hydroxyl, Alkyl( $C_{1-22}$ )carbonyloxy und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert ist, 2-Furanylcarbonyloxy, 2-Thienylcarbonyloxy,



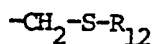
(b/2),

oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl,

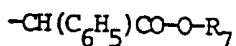
wobei: wenn  $R_{11}$  Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, der Rest (b/2) immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart ist, und wenn  $R_3 = OH$  dieses nicht zu einer tert.-Butylgruppe benachbart ist, im weiteren

$R_2^1$  und  $R_3^1$  einen ankondensierten Benzolrest,

$R_3^1$  einen Rest (a/4) oder (a/5) oder



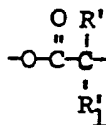
(b/3),



(b/4),



$R_3^1$  und  $R_4^1$  zusammen



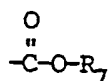
(ba/1),

dessen Brückensauerstoffatom in 5- oder 6-Stellung gebunden ist,  
 $R_5^1$  einen der Reste (a/4) oder (a/5), wobei für  $R_5^1$  immer  $n=1$  ist, oder

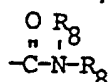
$R_4^1$  und  $R_5^1$  zusammen Tetramethylen oder einen Rest (ba/1) dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist;

wobei: wenn ein Rest (ba/1) anwesend ist, X immer Sauerstoff bedeutet,

$R_6$  Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Benzyl,  $(C_6H_5)_2CH-$ , gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen, 1 Hydroxy, 1 oder 2 Methoxy, 1 Chlor, oder 1 Dimethylamino substituiertes Phenyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl,  $\beta$ -Naphthyl, Pyridinyl, 2-Furyl oder



(c/1),



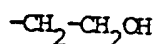
(c/2),

$R_{6a}$  Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Phenyl oder Benzyl, oder

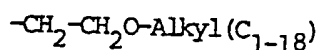
$R_6$  und  $R_{6a}$  zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch eine Alkyl( $C_{1-4}$ )-gruppe substituierten, aliphatischen Ring,

$R_7$  Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), welches gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen ist, Dialkyl( $C_{1-4}$ )aminoalkyl( $C_{1-8}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), gegebenenfalls durch 1 bis 3 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen höchstens 18 C-Atomen substituiertes Phenyl,

$R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl oder



(d/1),



(d/2),



- 7 -



oder beide  $\text{R}_8$  zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom den Rest



$\text{R}_9$  eine der Bedeutungen von  $\text{R}_8$  mit Ausnahme des Restes (d/4),

$\text{R}_{9a}$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-18}$ ) oder einen der Reste (d/1), (d/2) oder (d/3),

$\text{R}_{10}$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $\text{C}_{5,6}$ ), Alkyl( $\text{C}_{1-5}$ )cycloalkyl- ( $\text{C}_{5,6}$ ) oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $\text{C}_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, Benzyl,

$\text{R}_{11}$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-22}$ ), Cycloalkyl( $_{5-12}$ ), Phenylalkyl( $\text{C}_{1-6}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $\text{C}_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl,

$\text{R}_{12}$  Alkyl( $\text{C}_{1-18}$ ), 2-Hydroxyäthyl, Phenyl oder Alkyl( $\text{C}_{1-9}$ )phenyl,

n Null, 1 oder 2,

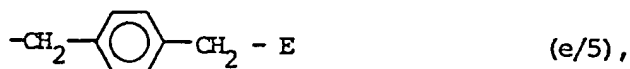
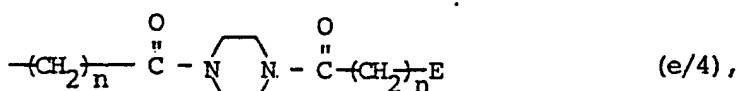
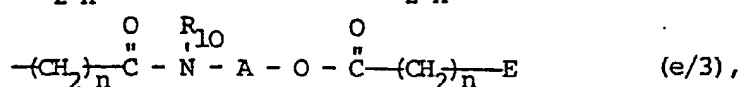
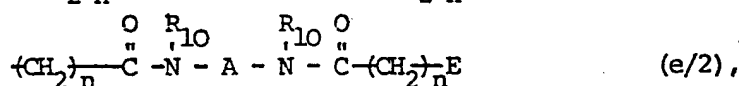
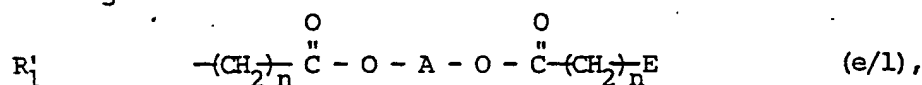
bedeuten, wobei, das Molekül höchstens einen der Reste (aa/1), (a/3),

(a/7) aufweist und wenn weder ein Rest

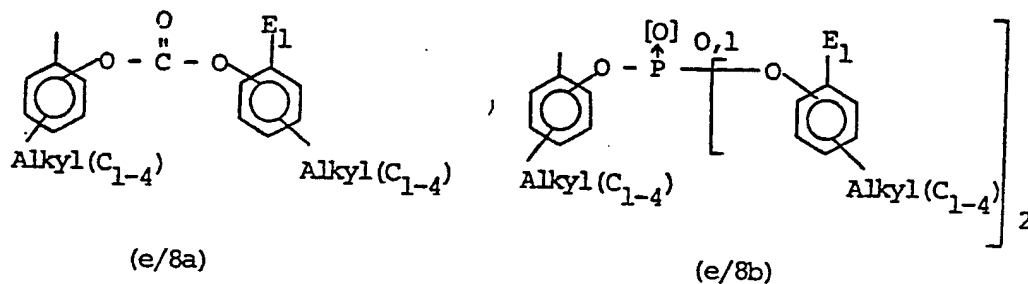
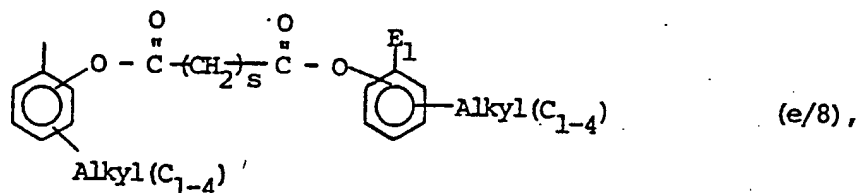
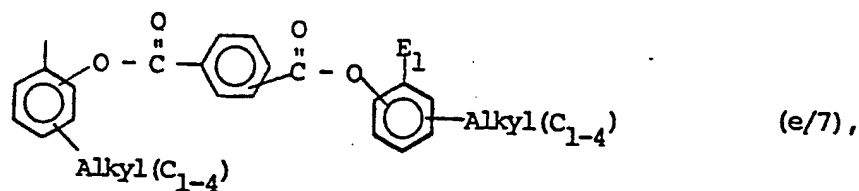
(aa/1) noch ein Rest (a/3) oder (a/7)

anwesend ist, einer der Substituenten  $\text{R}'_1$ ,  $\text{R}' + \text{R}'_1$  (zusammengefasst),  $\text{R}'_3$

oder  $\text{R}'_5$  eine der zusätzlichen Bedeutungen haben kann:

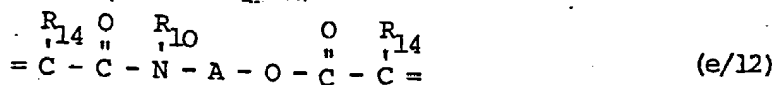
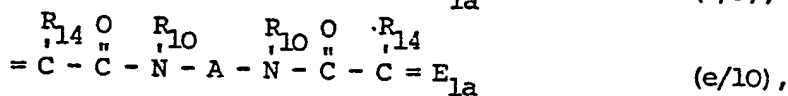
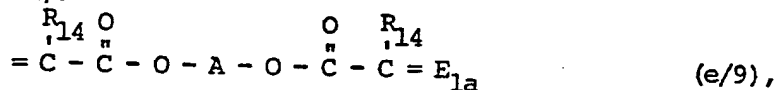






wobei für  $R'_1$  anstelle von E der weiter unten definierte Rest  $E_1$  einzusetzen ist,

$R' + R'_1$  (zusammen):



oder einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), wobei für E jeweils  $E_3$  einzusetzen ist,



- 9 -

$R'_5$  einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), wobei für  $E = E_5$  und  $n = 1$  einzusetzen ist, oder

$R'_5$   $-Z-E_5$  (e/15),

wobei im Rest (e/15)

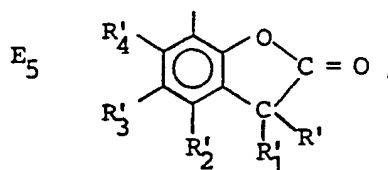
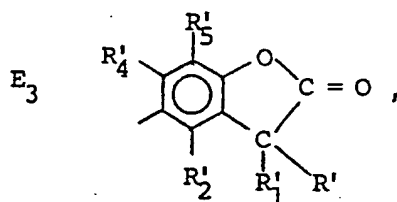
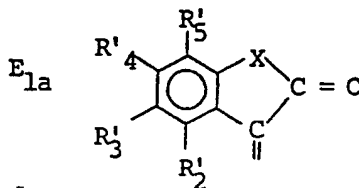
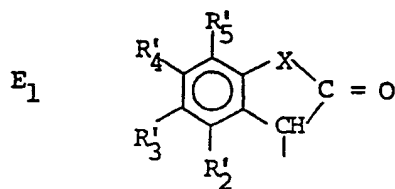
$R' = H$ ,  $R'_1 =$  gegebenenfalls substituiertes Phenyl gemäss der obigen Definition in  $R'_1$  und  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl ( $C_{1-12}$ ),

$Z$   $-S-$  oder  $-\overset{R'_{13}}{\underset{R'_{13}}{C}}-$  oder die direkte Bindung

$m$  2-10,

$s$  Null oder 1-12,

$p$  Null oder 1-10,

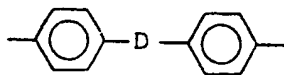


$D$   $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $=CO$ , oder  $-\overset{R'_{13}}{\underset{R'_{13}}{C}}-$ , oder die direkte Bindung,

$R'_{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl ( $C_{1-16}$ ) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen, Phenyl oder einen Rest (a/4) oder (a/3) und

$R'_{14}$  Wasserstoff oder Methyl

$A$  einen 2-6-wertigen gesättigten, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoffatome unterbrochenen alifatischen, aralifatischen oder cycloalifatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-22 C-Atomen, oder eine 2- oder 3-wertigen Rest des Benzols, oder für den Rest (e/1) oder (e/9) auch

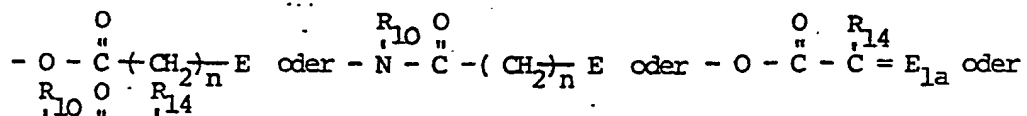


(e/16),



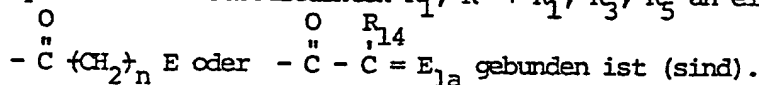
bedeuten,

wobei dieser 2-6-wertige alifatische Kohlenwasserstoffrest bzw. der 2- oder 3-wertige Rest des Benzols an ihren allenfalls vorhandenen weiteren Valenzen OH- oder  $\text{-NHR}_{10}$ -Gruppen oder entsprechend den Substituenten  $R_1^i$ ,  $R' + R_1^i$ ,  $R_3^i$ ,  $R_5^i$  die Reste



-  $\text{N}-\text{C}-\text{C}=\text{E}_{1a}$  tragen können, bzw. wenn sich (eine) freie Valenz(en)

von A an einem in A selbst gebundenen N-Atom befindet(n), diese, entsprechend den Substituenten  $R_1^i$ ,  $R' + R_1^i$ ,  $R_3^i$ ,  $R_5^i$  an einen der Reste



- Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich aufteilen

- (i) in Verbindungen mit nur einem einzigen Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kern,
- (ii) in Verbindungen, die 2 direkt aneinander gebundene Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kerne aufweisen (Reste (a/1), (a/3), (a/7) und den direkt gebundenen Rest  $E_3$  und
- (iii) Verbindungen die über ein Brückenglied (Reste (e/1) bis (e/15)) gebunden zwei oder mehrere Benzofuranon(2) - oder Indolinon(2)kerne aufweisen.

In der Folge werden vorerst die Gruppen (i) und (ii) zusammen behandelt.

Für die Verbindungen der Gruppen (i) und (ii) bedeutet R vorzugsweise R' oder zusammen mit  $R_1^i$  einen Rest (a/2) vorzugsweise R', vorzugsweise Wasserstoff. R' in (a/7) ist vorzugsweise Wasserstoff.  $R_1$  bedeutet vorzugsweise  $R_1^i$  oder zusammen mit R' einen Rest (a/2), vorzugsweise  $R_1^i$ , vorzugsweise  $R_1^{ii}$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-8}$ ) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl, oder einen der Reste (a/4), (a/5) oder zusammen mit R' (a/2), vorzugsweise  $R_1^{iii}$ , d.h. Alkyl( $C_{1-18}$ ) oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-8}$ ) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl, vorzugsweise  $R_1^{iv}$ , d.h. gegebenenfalls durch 1 Alkyl( $C_{1-4}$ ) substituiertes Phenyl, vorzugsweise Phenyl.  $R_1$  als substituiertes Phenyl ist vorzugsweise frei von Chlor.



Ist  $R_1$  als Phenylrest durch Hydroxyl substituiert, so befindet sich zu diesem in para-Stellung vorzugsweise 1 Alkylgruppe.

Ist  $R_1$  als Phenylrest durch eine  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ Gruppe substituiert, so befindet sich diese vorzugsweise in 2- oder 4-Stellung, vorzugsweise in 2-Stellung. Vorzugsweise ist auch gleichzeitig eine Alkylgruppe ( $C_{1-4}$ ), vorzugsweise in para-Stellung zur  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ Gruppe anwesend.

$R_{1a}$  ist vorzugsweise frei von Chlor. Vorzugsweise bedeutet  $R_{1a}$  gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-8}$ ) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl, vorzugsweise gegebenenfalls durch 1 Alkyl( $C_{1-4}$ ) substituiertes Phenyl, vorzugsweise Phenyl. Bedeutet  $R_1$  gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R einen Rest (a/1), so ist  $R_2$  vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff. Ansonsten bedeutet  $R_2$  vorzugsweise  $R_2'$  und vorzugsweise  $R_2''$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-4}$ ) oder zusammen mit  $R_3$  einen ankondensierten Rest des Benzols, vorzugsweise  $R_2''$ , d.h. Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff.

$R_3$  bedeutet vorzugsweise  $R_3'$  und vorzugsweise  $R_3''$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-12}$ ), Phenyl, Alkoxy( $C_{1-18}$ ), Phenoxy, Alkyl( $C_{1-18}$ )carbonyloxy, einen Rest (a/4), (a/5), (b/2), (b/4) oder zusammen mit  $R_4$  einen Rest (ba/1), oder zusammen mit  $R_2$  einen ankondensierten Rest des Benzols, vorzugsweise  $R_3''$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-12}$ ), Phenyl, oder einen Rest (a/4) oder zusammen mit  $R_2$  einen ankondensierten Rest des Benzols, vorzugsweise  $R_3'''$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-9}$ ) oder (a/4), vorzugsweise  $R_3^V$ , d.h. Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-9}$ ), vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-5}$ ), vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl oder tert.-Amyl, vorzugsweise tert. Butyl.

Bedeutet  $R_2$  und  $R_3$  zusammen einen ankondensierten Benzolrest, so bedeuten die Substituenten  $R_4$  und  $R_5$  vorzugsweise Wasserstoff oder einer der beiden Alkyl( $C_{1-4}$ ) und der andere Wasserstoff; vorzugsweise bedeuten beide Wasserstoff.

Bedeutet  $R_3$  zusammen mit  $R_4$  einen Rest (b/1), so ist dessen Brückensauerstoffatom vorzugsweise in 6-Stellung gebunden.

$R_4$  bedeutet vorzugsweise  $R_4'$  oder eine der Bedeutungen von  $R_4'$  und  $R_3'$  (zusammengenommen) oder von  $R_4'$  und  $R_5'$  (zusammengenommen), vorzugsweise  $R_4''$ , d.h. Wasser-

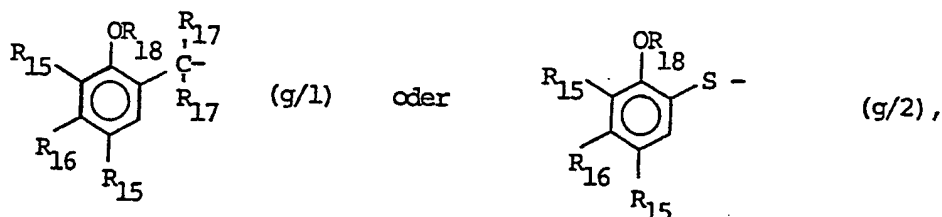
stoff, Alkyl(C<sub>1-12</sub>), Alkoxy(C<sub>1-18</sub>), Phenoxy, vorzugsweise R<sub>4</sub><sup>''</sup>, d.h. Wasserstoff oder Alkyl(C<sub>1-12</sub>), vorzugsweise Wasserstoff.

R<sub>4</sub> als Alkyl hat vorzugsweise 1-8, vorzugsweise 1-4 C-Atome und bedeutet vorzugsweise Methyl oder tert.-Butyl. Bilden R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> einen Rest (b/1), so befindet sich dessen Brückensauerstoff vorzugsweise in 7-Stellung.

R<sub>5</sub> bedeutet vorzugsweise R<sub>5</sub><sup>I</sup>, vorzugsweise R<sub>5</sub><sup>II</sup>, d.h. Wasserstoff, Alkyl(C<sub>1-12</sub>), Phenyl, oder einen Rest (a/4), (a/5), (g/1), (g/2), oder zusammen mit R<sub>4</sub><sup>I</sup>: Tetramethylen, vorzugsweise R<sub>5</sub><sup>II</sup>, d.h. Wasserstoff oder Alkyl(C<sub>1-8</sub>), vorzugsweise R<sub>5</sub><sup>III</sup>, d.h. Alkyl(C<sub>1-8</sub>), vorzugsweise R<sub>5</sub><sup>V</sup>, d.h. Alkyl(C<sub>1-5</sub>), vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, vorzugsweise tert.-Butyl.

Vorzugsweise bedeutet keiner der Substituenten R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> oder R<sub>5</sub> Hydroxyl. Vorzugsweise ist die Verbindung frei von Nitrogruppen.

Für die Substituenten Phenylalkyl und Phenylmerkapt kommen vorzugsweise R<sub>3</sub> oder R<sub>5</sub> vorzugsweise R<sub>5</sub> infrage. Vorzugsweise sind dann die übrigen Substituenten R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> Wasserstoff und R<sub>3</sub> oder R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Methyl. Bevorzugt sind solche Substituenten der Formel



worin

R<sub>15</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes Alkyl-(C<sub>1-9</sub>),

R<sub>16</sub> Wasserstoff, lineares Alkyl(C<sub>1-4</sub>)

R<sub>17</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl(C<sub>1-4</sub>).

R<sub>18</sub> Wasserstoff oder  $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--Alkyl(C}_{1-18}\text{)}$  oder  $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--Phenyl}$ ,

Die Substituenten R<sub>3</sub><sup>I</sup>, R<sub>4</sub><sup>I</sup> und R<sub>5</sub><sup>I</sup> als substituierte Phenylreste sind vorzugsweise frei von Chlor.

X bedeutet vorzugsweise X', d.h. Sauerstoff, -NH-, -N(Alkyl[C<sub>1-12</sub>])- , oder -N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, vorzugsweise Sauerstoff, -N(Alkyl[C<sub>1-4</sub>])- oder -N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-; vorzugsweise Sauerstoff oder -N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, vorzugsweise Sauerstoff.

Bedeutet X nicht Sauerstoff, so ist  $R_1$  vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl.

Bedeutet X  $>N-R_{10}$ , so ist  $R_1$  vorzugsweise von (a/5) verschieden.

$R_6$  als gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet vorzugsweise gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, Hydroxyphenyl oder 3,5-Ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl, vorzugsweise gegebenenfalls durch 1 Alkyl( $C_{1-12}$ ) substituiertes Phenyl oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl, vorzugsweise Phenyl.

$R_6$  bedeutet vorzugsweise  $R'_6$ , d.h. Alkyl( $C_{1-18}$ ), Phenyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl oder einen Rest (c/1) oder zusammen mit  $R_{6a}$  Cyclohexyliden vorzugsweise  $R''_6$ , d.h. Alkyl( $C_{1-12}$ ), Phenyl oder zusammen mit  $R_{6a}$  Cyclohexyliden, vorzugsweise  $R'''_6$ , d.h. Alkyl( $C_{1-12}$ ) oder Phenyl.  $R_6$  als Alkyl hat vorzugsweise 1-12, vorzugsweise 1-8, vorzugsweise 1-4 C-Atome.

$R_{6a}$  bedeutet vorzugsweise  $R'_{6a}$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-12}$ ) oder zusammen mit  $R'_6$  Cyclohexyliden, vorzugsweise Wasserstoff.  $R_{6a}$  als Alkyl hat vorzugsweise 1-8, vorzugsweise 1-4 C-Atome und bedeutet vorzugsweise Methyl.

Ist  $R_6$  ein substituiertes Phenylrest oder  $-CH(C_6H_5)_2$  oder (c/1), so bedeutet  $R_{6a}$  vorzugsweise Wasserstoff.

$R_7$  bedeutet vorzugsweise  $R'_7$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, vorzugsweise  $R''_7$ , d.h. Alkyl( $C_{1-18}$ ) oder gegebenenfalls durch 1 Alkyl( $C_{1-12}$ ) substituiertes Phenyl, vorzugsweise Alkyl( $C_{1-18}$ ), vorzugsweise Alkyl( $C_{8-18}$ ).

$R_8$  bedeutet unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), oder beide  $R_8$  zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom einen Rest (d/4), vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-4}$ ).

$R_9$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), oder  $-CH_2CH_2OH$ , vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-18}$ ), vorzugsweise Alkyl( $C_{1-8}$ ), vorzugsweise mit 1-4 C-Atomen.

$R_{9a}$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-8}$ ) oder  $-CH_2CH_2OH$ .  $R_{9a}$  als Alkyl hat vorzugsweise 1-8 vorzugsweise 1-4 C-Atome.

- 14 -

$R_{10}$  (an X gebunden) bedeutet vorzugsweise  $R'_{10}$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-12}$ ) oder Phenyl, vorzugsweise  $R''_{10}$ , d.h. Alkyl( $C_{1-4}$ ) oder Phenyl, vorzugsweise Phenyl.  $R_{10}$  als Alkyl hat vorzugsweise 1-4 C-Atome. Bedeutet  $R_{10}$  Phenyl, so ist auch  $R_1$  vorzugsweise Phenyl.  $R_{10}$  (als  $NR_{10}$  an A gebunden) bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-4}$ ).

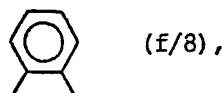
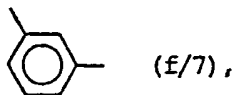
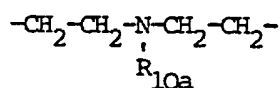
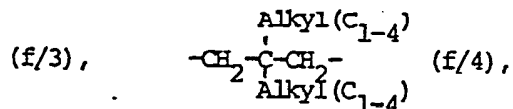
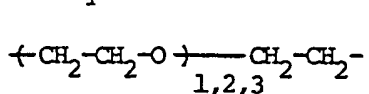
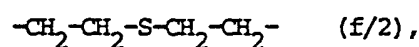
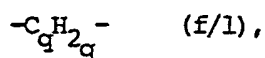
$R_{11}$  bedeutet vorzugsweise  $R'_{11}$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-22}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, vorzugsweise  $R''_{11}$ , d.h. Alkyl( $C_{1-18}$ ) oder Phenyl. Für den Rest (b/2) bedeutet  $R_{11}$  bevorzugt Phenyl.  $R_{11}$  als Alkyl hat vorzugsweise 1-17 C-Atome. Ist ein Rest (b/2) anwesend, so befindet sich dieser vorzugsweise in 5-Stellung, wobei sich - wenn  $R_{11}$  von Wasserstoff verschieden ist - die benachbarte Hydroxylgruppe vorzugsweise in 6-Stellung befindet.

$R_{12}$  ist vorzugsweise Alkyl( $C_{1-12}$ ), Phenyl oder 4-Alkyl( $C_{1-9}$ )phenyl. n bedeutet vorzugsweise 1 oder 2, vorzugsweise 2. n in (a/4) oder (a/5) für  $R_1$  ist vorzugsweise 1, und für  $R_2$  vorzugsweise 2.

$R_{14}$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff. Cycloalkyl bzw. Alkylcycloalkyl bedeuten vorzugsweise jeweils Cyclohexyl bzw. Methylcyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

Ergänzend zu diesen Bedeutungen gilt für die obig definierten Verbindungen der Gruppe (iii):

A als 2-wertiger Rest bedeutet vorzugsweise



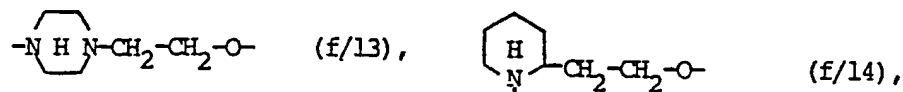
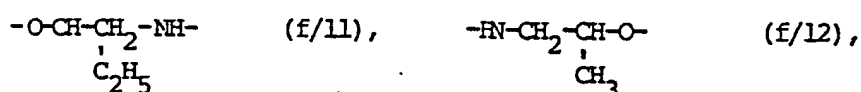
- 15 -



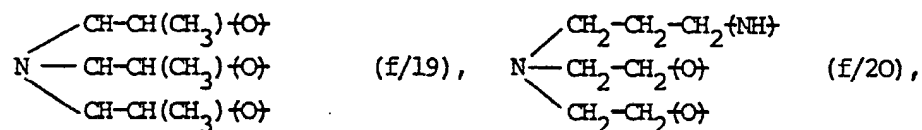
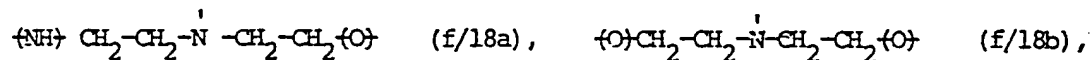
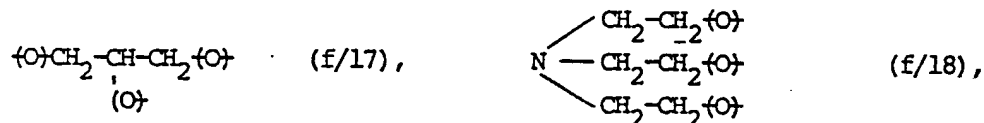
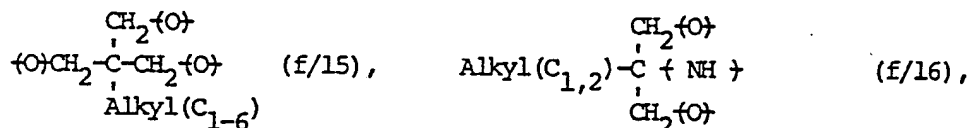
vorzugsweise (f/1), (f/3) und (f/4). Die Reste (f/2), (f/3), (f/4), (f/5), (f/9) und (f/10) sind beidseitig vorzugsweise an Sauerstoff gebunden. Der Rest (f/1) ist geradekettig oder verzweigt.

q bedeutet 2-10, vorzugsweise 2-6 oder 10;  $R_{10a}$  vorzugsweise Alkyl( $C_{1-3}$ ) oder Phenyl

Bevorzugte Beispiele für  $-\text{N}-\overset{R_{10}}{\text{A}}-\text{O}-$  sind

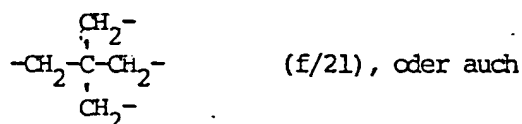


A als 3-wertiger Rest bedeutet vorzugsweise

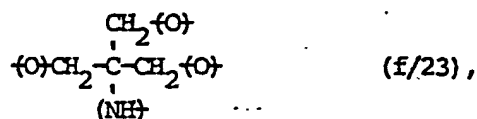
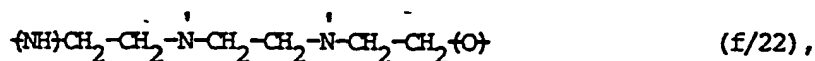


vorzugsweise (f/17) und (f/18), wobei in den Formeln (f/15) bis (f/20) die angrenzenden Atome (bzw. Gruppe) in Klammern eingezeichnet sind.

A als 4-wertiger Rest bedeutet vorzugsweise

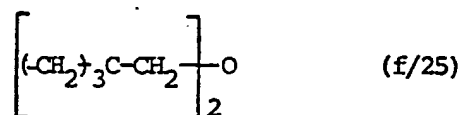






vorzugsweise (f/21).

A als 6-wertiger Rest bedeutet vorzugsweise



wobei die freien Valenzen an Sauerstoff gebunden sind.

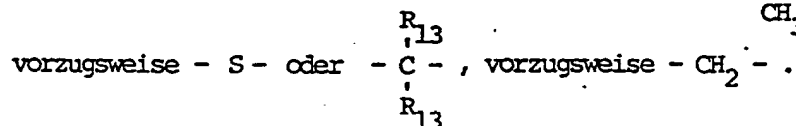
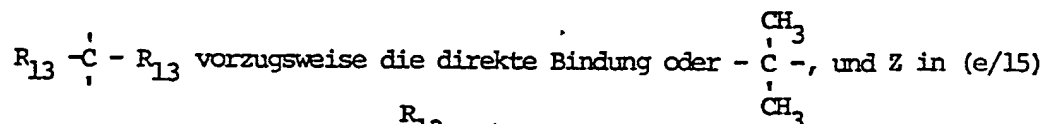
$R_{10}$  in den Resten (e/2) und (e/3) bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-4}$ ), vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

m bedeutet vorzugsweise 2-6, vorzugsweise 2-5, vorzugsweise 2-4.

s bedeutet vorzugsweise Null oder 1-12, vorzugsweise Null oder 1 bis 8 oder 10,

p bedeutet vorzugsweise 2 oder 3 vorzugsweise 3.

D bedeutet vorzugsweise die direkte Bindung, Sauerstoff oder



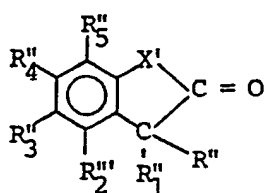
$R_{13}$  bedeutet unabhängig voneinander vorzugsweise  $R'_{13}$ , d.h. Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-4}$ ) oder einer der beiden  $R_{13}$  einen Rest (a/4), worin  $R_7$  einen einwertigen Rest bedeutet, vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-4}$ ), vorzugsweise Methyl.



Von den Verbindungen der Gruppe (iii) sind diejenigen bevorzugt, die über je ein Brückenglied gebunden 1, 2, oder 3, vorzugsweise 1 oder 3, vorzugsweise 1 Reste E aufweisen. Hiervon wieder sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, welche die Reste  $E_1$ ,  $E_3$  oder  $E_5$ , vorzugsweise die Reste  $E_1$  oder  $E_3$ , vorzugsweise die Reste  $E_3$  aufweisen.

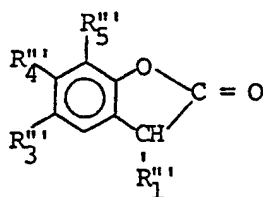
$R'_5$  ist vorzugsweise von ( $E/15$ ) verschieden.

Von den Verbindungen der Gruppe (i) sind die folgenden bevorzugt:



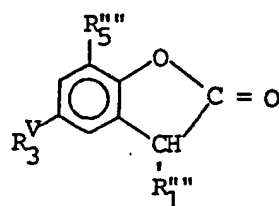
(I'a),

insbesonders:



(I''a),

insbesonders:



(I'''a).

Von den Verbindungen der Gruppe (ii) sind diejenigen bevorzugt in welchen R einen Rest ( $a/1$ ) oder  $R_3$  einen Rest  $E_3$  bedeutet, vorzugsweise solche, in denen  $R_1$  gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet.

Von den Verbindungen der Gruppe (iii) sind diejenigen bevorzugt, welche der obigen Definition der Formel (I'a) entsprechen, mit der Einschränkung, dass die Verbindung immer einen der Reste ( $e/1$ ), ( $e/6$ ), ( $e/7$ ), ( $e/8$ ), ( $e/9$ ) oder ( $e/14$ ) aufweisen.

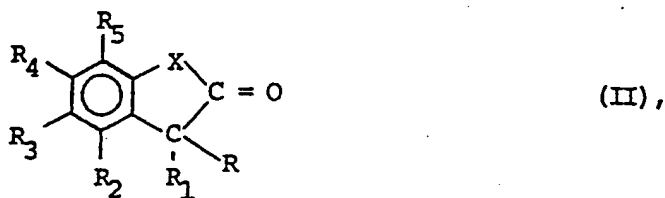


Bevorzugt sind die Verbindungen gemäss der Definition (I''a), welche eines dieser Brückenglieder aufweisen und insbesondere solche Verbindungen gemäss der Definition (I'''a).

Bevorzugt sind entsprechend die Verbindungen, die einen Rest (e/1), (e/6) aufweisen, vorzugsweise (e/1), vorzugsweise in 5-Stellung.

Viele Verbindungen der Gruppen (i) und (ii) sind bekannt. Insofern sie nicht bekannt sind, können sie in analoger Weise hergestellt werden.

Die folgenden Verbindungen sind neu und entsprechen der Formel





worin X, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> die für die Formel (I) angegebene Bedeutung haben und auch die dortigen Einschränkungen gelten, mit der Massgabe, dass weder ein Rest (aa/1) noch ein Rest (a/3) anwesend ist, und immer entweder R<sub>1</sub> einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), (e/5), (e/6), (e/7), (e/8) worin für E = E<sub>1</sub> oder R + R<sub>1</sub> (zusammen) einen der Reste (e/9), (e/10), (e/11), (e/12), (e/13) oder R<sub>3</sub> einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), (e/14), worin E = E<sub>3</sub> und für (e/14): R<sub>1</sub> = gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder R<sub>5</sub> einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4) worin E = E<sub>5</sub> und n = 1, oder (e/15), worin R<sub>1</sub> = gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) worin einer der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> oder R<sub>5</sub> einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3) oder (e/4) bedeutet, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I), in welcher einer der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> oder R<sub>5</sub> den Rest

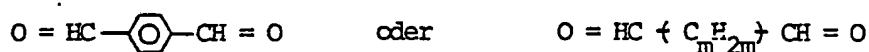
$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-OH}$  oder ein funktionelles Derivat dieses Restes bedeutet, mit einer gesättigten, alifatischen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoffatome unterbrochenen Verbindung mit 1-22 C-Atomen, welche 2-6

Hydroxyl- und/oder -NH-Gruppen enthält, oder einem 2- oder 3-wertigen Phenol oder einem durch 2 oder 3 -NH(R<sub>10</sub>)-Gruppen substituierten Benzol oder

HO--D--OH in an sich bekannter Weise oder für (e/4): mit Piperazin umgesetzt.

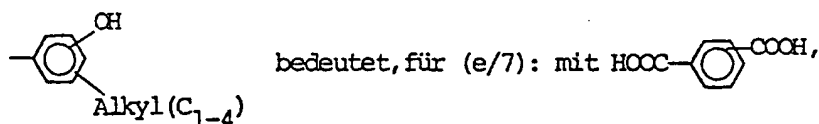
Als funktionelle Derivate der Säuregruppe kommen vorallem das Säurechlorid oder die niedrigen Alkylester infrage.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), in welchen  $R_1$  einen der Reste (e/5) oder (e/6) bedeutet, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I), worin R und  $R_1$  je Wasserstoff bedeuten, mit einer Verbindung der Formel



in an sich bekannter Weise umgesetzt und das dabei entstehende Zwischenprodukt katalytisch hydriert.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II), worin  $R_1$  einen der Reste (e/7), (e/8), (e/8a) oder (e/8b) bedeutet, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I), worin  $R_1$  einen Rest

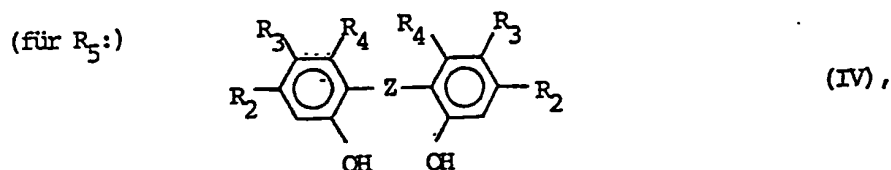
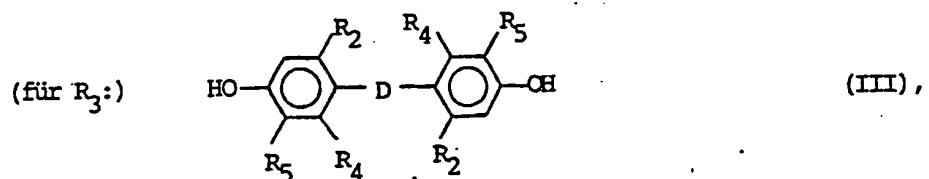


für (e/8): mit  $HOOC - (CH_2)_5 - COOH$ , für (e/8a): mit  $COCl_2$  und für (e/8b): mit  $[O] - PCl_3$  oder einem funktionellen Derivat derselben, in an sich bekannter Weise, umgesetzt.

Als funktionelle Derivate gelten vorallem die entsprechenden niedrigen Alkylester oder für (e/7) und (e/8) die Säurechloride.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), worin R +  $R_1$  zusammen einen der Reste (e/9), (e/10), (e/11), (e/12), (e/13) bedeuten, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I), worin R und  $R_1$  Wasserstoff bedeuten, mit den entsprechenden Aldehyden des Brückengliedes umgesetzt.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) worin  $R_3$  einen Rest (e/14) oder  $R_5$  einen Rest (e/15) bedeuten, ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel

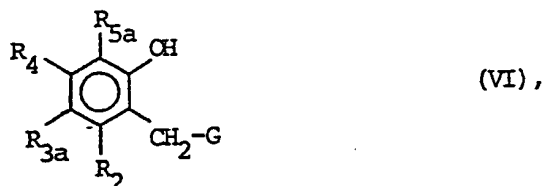


worin  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , D und Z die obige Bedeutung haben, mit 2 Mol einer Verbindung der Formel





worin  $R_1$  gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, in an sich bekannter Weise kondensiert.

Ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) in denen R und  $R_1$  Wasserstoff bedeuten, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin

$R_{3a}$  und  $R_{5a}$  die obigen Bedeutungen von  $R_3$  bzw.  $R_5$  haben mit der Ausnahme, dass kein Rest (a/5) anwesend ist und in einem allfällig anwesenden Rest(a/4)  $R_7$  nur Wasserstoff, und G einen sekundären Aminrest oder Halogen bedeutet, mit mindestens der äquivalenten Menge an Cyanidionen erhitzt und das erhaltene Produkt in Gegenwart von Wasser in an sich bekannter Weise hydrolysiert und mit der phenolischen Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung kondensiert, und anschliessend, sofern  $R_7$  im Endprodukt von Wasserstoff verschieden sein oder der Rest (a/5) erzielt werden soll, mit dem entsprechenden Alkohol verestert oder dem entsprechenden Amin amidiert.

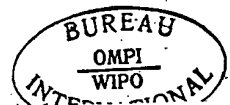
G als sekundärer Aminorest ist vorzugsweise  $-\text{N}(\text{Alkyl}(\text{C}_{1-4}))_2$ , vorzugsweise  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  oder .

G als Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor. Als Cyanid verwendet man vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalicyanid, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumcyanid.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch polymere organische Materialien, welche eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)verbindungen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)verbindungen, wobei in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)onverbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-) Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und wenn das polymere Material eine 3-Acyl-benzofuranon(2)verbindung als Stabilisator enthält, dieses im wesentlichen halogenfrei ist.

Im weiteren betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien gegen thermooxidative, photooxidative und die durch mechanische Belastung bei der Verarbeitung von Polymerschmelzen auftretende Degradation, dadurch gekennzeichnet, dass man in diese eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)-verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)verbindung, wobei in 3-Stellung substituierte Benzofuran-2(3H)onverbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-)Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist, vor während oder nach der Polymerisation einbringt. Die so eingesetzten Verbindungen schützen die polymeren Substanzen vor thermischem, photooxydativem und thermomechanischem Abbau.

Die Menge der einzubringenden Schutzmittel kann in weiten Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,01 und 5 %, vorzugsweise zwischen 0,02 und 1 % bezogen auf das zu schützende Material. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zum Stabilisieren der oben erwähnten polymeren organischen Materialien, bei welchem den erfindungsgemässen Benzofuranon(2)verbindungen und/oder Indolinon(2)verbindungen noch zusätzliche Additive zur Verbesserung der Eigenschaften der polymeren organischen Materialien zugesetzt werden. Diese weiteren Hilfsmittel können entweder Antioxidantien auf der Basis sterisch gehinderten



Phenole sein, oder Schwefel - oder Phosphor - enthaltende Costabilisatoren oder eine Mischung von geeigneten sterisch gehinderten Phenolen und Schwefel und/oder Phosphor enthaltenden Verbindungen.

Besonders zahlreich sind die Anwendungsmöglichkeiten im Kunststoffsektor. So beispielsweise für Polyolefine, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen, Äthylen/Propylen Copolymere, Polybutylen, sowie Polystyrol, chloriertes Polyäthylen, sowie Polyvinylchlorid, Polyester, Polycarbonat, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polyamide wie Nylon, Polyurethane, Polypropylenoxid, Phenol-Formaldehydharze, Epoxidharze, Polyacrylnitril und entsprechende Copolymerisate sowie ABS-Terpolymere. Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemässen Verbindungen zum Stabilisieren von Polypropylen, Polyäthylen inklusive hochmolekularem Polyäthylen, Äthylen/Propylen-Copolymeren, Polyvinylchlorid, Polyester, Polyamid, Polyurethanen, Polyacrylnitril, ABS-Terpolymeren, Terpolymeren von Acrylester, Styrol und Acrylnitril, Copolymeren von Styrol und Acrylnitril oder Styrol und Butadien, vorzugsweise für Polypropylen, Polyäthylen Äthylen/Propylen Copolymer oder ABS.

Es können auch Naturstoffe stabilisiert werden, wie beispielsweise Kautschuk sowie auch Schmieröle. Die Einverleibung oder die Beschichtung der zu schützenden Materialien erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Ein besonders wichtiges Anwendungsverfahren besteht in der innigen Vermischung eines Kunststoffes mit den neuen Verbindungen in der Schmelze, z.B. in einem Knetter oder durch Extrudieren, Spritzgiessen, Blasformen, Verspinnen zu entsprechenden Artikeln. Vorzugsweise setzt man Polypropylen oder Polyäthylen in Granulatform, Gries- oder Pulverform ein.

Beim Verarbeiten z.B. durch Extrusion, Spritzguss, Rotationsguss oder durch Blasformen erhält man beispielsweise Folien, Filme, Schläuche, Rohre, Behälter, Flaschen, Profilteile, Fäden oder Bändchen. Man kann auch Metalldrähte mit der Polymerschmelze mittels eines geeigneten Extruders überziehen. Auch bei der Wiederaufbereitung von Abfallpolymeren (recycling) verbessern Zusätze der beanspruchten Verbindungen die Qualität des so wieder gewonnenen Polymermaterials.

Die Kunststoffe müssen nicht unbedingt fertig polymerisiert bzw. kondensiert sein bevor die Vermischung mit den erfindungsgemässen Antioxidantien erfolgt. Man kann auch Monomere oder Vorpolymerisate bzw. Vorkondensate mit den erfindungsgemässen Stabilisatoren vermischen und erst nachher beim oder



nach dem Kondensieren oder Polymerisieren den Kunststoff in die endgültige Form überführen. Beispiele solcher Mischungen sind Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)verbindungen mit sterisch gehinderten Phenolen wie  $\beta$ -(4-Hydroxy-3,5-ditert.-butylphenyl)-propionsäurestearylester, Tetrakis-[methylen-3(3', 5'-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]-methan, 1,3,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,3,5 Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6 (1H, 3H, 5H)-trion, Bis (4-tert. butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiolterephthalat, Tris (3,5 ditert. butyl-4-hydroxybenzylisocyanurat, Triester der 3,5 ditert. butyl-4-hydroxyhydro Zimtsäure mit 1, 3, 5-tris-(2-hydroxyäthyl)-5-triazin 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-trion, Bis [3,3-bis-(4'-hydroxy-3-tert. butylphenyl)-butansäure]-glycolester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6 tris-(3,5-ditert. butyl-4-hydroxybenzyl-) benzol, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert. butylphenyl) terephthalat, 4,4'-Methylen-bis-(2,6 ditert. butylphenol, 4,4'-Butyliden-bis-(6-tert. butyl-meta-kresol), 4,4'-Thio-bis-(2-tert. butyl-5-methylphenol), 2,2' Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol) im Verhältnis 1:15 bis 5:1 vorzugsweise 1:3 bis 2:1. Beispiele von Co-Stabilisatoren sind schwefelhaltige Verbindungen, z.B. Distearylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat, Tetrakis (methylen-3-hexyl-thiopropionat)-methan, Tetrakis (methylen-3-dodecyl-thiopropionat)-methan und Dioctadecyldisulfid oder phosphorhaltige Verbindungen wie z.B. Trinonylphenylphosphit; 4,9-Distearyl-3,5,8,10-tetraoxadiphosphaspioundecan, Tris-(2,4-ditert.-butylphenyl)-phosphit oder Tetrakis(2,4 ditert.-butylphenyl)-4,4' biphenylylen-diphosphonat. Das Verhältnis der Benzofuranon(2)- bzw. Indolinon(2)verbindungen zu den weiter zugesetzten Stabilisatoren bzw. Stabilisatorgemischen ist beispielsweise 1:15 bis 5:1 vorzugsweise 1:6 bis 3:1 und, wenn nur phenolische Stabilisatoren vorliegen vorzugsweise 1:3 bis 1:1.

Die erfindungsgemässen Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)verbindungen, und deren obig erwähnte Mischungen kann man auch in Gegenwart weiterer Additive verwenden. Solche sind an sich bekannt und z.B. in der DOS 26 06 358 beschrieben. Diese gehören z.B. zur Gruppe der Aminoarylverbindungen, der UV-Absorber und Lichtschutzmittel wie die 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, Salicylate, Zimtsäureester, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, sterisch gehinderte Amine, Oxalsäurediamide.





Daneben können die beanspruchten Verbindungen auch zusammen mit Metall-desaktivatoren, z.B. N,N'-Dibenzoylhydrazid, N-Benzoyl-N'-Salicyloylhydrazid, N,N'-Distearylhydrazid, N,N'-Bis-[3-(3,5 ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl]-hydrazid, N,N'-Bissalicyloylhydrazid, Oxalylbis-(benzylidenhydrazid), N,N'-Bis(3-methoxy-2-naphthoyl)-hydrazid, N,N'-Di- $\alpha$ -phenoxybutyloxy(isophthalyl)-dihydrazid ua. eingesetzt werden.

Weitere Additive sind z.B. Flammschutzmittel, Antistatika und weitere an sich bekannte Zusätze. Die Erfindung betrifft auch antioxidativ wirkende Mittel zum Stabilisieren von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Benzofuranin(2)verbindung und/oder Indolin(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)-verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)-verbindung enthalten. Solche Mittel sind z.B. als Masterbatches bekannt und enthalten beispielsweise 5-90%, vorzugsweise 20-60%, vorzugsweise 20-30% der Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)verbindungen in einem polymeren organischen Material.

Die erfindungsgemässen Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindungen können auch mit geeigneten, sterisch gehinderten Phenolen und/oder Lichtschutzmitteln und/oder Metalldeaktivatoren zusammengeschmolzen und nach Erkalten der Schmelze gemahlen werden. Ein so hergestelltes Additivgemisch hat den grossen Vorteil gegenüber einer physikalischen Mischung verschiedener Additivpulver, dass eine Entmischung der Einzelkomponenten aufgrund verschiedener Korngrösse, Dichte, Adsorptionskräften, statische Aufladung und andere denkbare physikalische Eigenschaften nicht mehr möglich ist.

Wird gleichzeitig ein geeigneter optischer Aufheller, z.B. 7-[2H-Naphtho(1,2 d) triazol-2-yl]-3-phenylcumarin mit eingeschmolzen, so kann man durch einfache Messung der Fluoreszenzintensität, die Konzentration an zugesetztem Additivgemisch bestimmen, da die relative Fluoreszenzintensität über einen relativ breiten Konzentrationsbereich des optischen Aufhellers linear zur Konzentration des Additivgemisches, welches in ein Polymeres eingearbeitet ist, in Beziehung steht. Dadurch bringt die Verwendung von über die Schmelze hergestellter Additivgemische neben dem Vorteil der Additivhomogenität auch eine wirkungsvolle und rasche Produktionskontrolle bei der



Stabilisierung von Kunststoffen, da diese einfache Messung der Fluoreszenzintensität z.B. direkt am Produktionsextruder durchgeführt werden kann.

Die Erfindung betrifft deshalb auch die Verwendung einer gemahlene Schmelze der erfindungsgemässen Verbindungen zusammen mit geeigneten phenolischen Antioxidantien sowie gegebenenfalls geeigneten Lichtschutzmitteln, Metalldeaktivatoren, Nukleierungsmitteln und Gleitmitteln sowie einem optischen Aufheller zur optimalen Verteilung der Additivkomponenten im Polymeren und der einfachen Bestimmung des Additivgehaltes durch Messung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung, die durch den anwesenden optischen Aufheller durch UV-Bestrahlung verursacht wird, sowie die gemahlene Schmelze selbst.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Strukturen wurden durch Mikroanalyse und spektroskopische Daten gesichert.

Beispiel 1 (Verbindung Nr. 4, Tabelle 1)

15,2 g Mandelsäure und 20,6 g 2,4-Di-tert.-butylphenol werden zusammengegeben und unter einer Stickstoffatmosphäre während ca. 20 Stunden auf 185° erhitzt. Dabei destilliert das bei der Reaktion entstandene Wasser ab. Nach Erkalten löst man das Reaktionsgemisch in Äther und schüttelt zunächst mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung dann mit Wasser aus. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methanol erhält man weisse Kristalle vom Schmelzbereich 113-114° gemäss der Verbindung Nr. 4 der Tabelle 1.

Nimmt man anstelle von 2,4-Di-tert.-butylphenol im obigen Beispiel Phenol, p-Kresol, m-tert.-Butylphenol, p-tert.-Butylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 2,4-Di-tert.-butyl-5-Methylphenol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, 2,4-Di-methylphenol, 3-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäureoctadecylester, 2,5-Di-tert.-butylphenol, m-Kresol, 4-Phenylphenol, 2-Phenylphenol, Resorcinmonomethyläther, Resorcin, Stearinsäure-3-hydroxyphenylester, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 2-tert.-Butylphenol, o-Kresol, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzoesäure, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  $\beta$ -Naphthol, den Diester aus 1,5-Pentandiol und 3-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäure, Resorcin, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, und setzt diese Verbindungen in analoger Weise mit 1 bzw. 2

Äquivalenten Mandelsäure um, so erhält man die Verbindungen 1-3, 5-20, 22-28 der Tabelle 1.

Die Verbindung Nr. 17 gewinnt man auch durch Veresterung der Verbindung Nr. 16 mit Stearinsäurechlorid; die Verbindung Nr. 21 durch Veresterung der Verbindung Nr. 20 mit Stearylalkohol in an sich bekannter Weise.

Beispiel 2 (Verbindung Nr. 30, Tabelle 1)

1,34 Teile der Verbindung Nr. 1, der Tabelle 1, 1,0 Teile Cyclohexanon, 0,02 Teile Piperidinbenzoat und 20 Teile Toluol werden zusammengegeben und während 21 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in 120 Teilen Äther gelöst, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und danach eingedampft. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man weisse Kristalle vom Schmelzbereich 74-75°, der Verbindung Nr. 30 der Tabelle 1.

Analog wie Verbindung Nr. 30 werden die Verbindungen Nr. 31 der Tabelle 1 sowie Nr. 35 und 42 der Tabelle 2 hergestellt.

Beispiel 3 (Verbindung Nr. 33, Tabelle 1)

In eine Lösung von 5,67 Teilen  $\alpha$ -Chlorphenylacetylchlorid in 8 Teilen Äther gibt man tropfenweise zuerst eine Lösung von 10,14 Teilen Diphenylamin in 40 Teilen Äther, danach 2,92 Teile Triäthylamin.

Anschliessend erhitzt man auf 40° während 15 Stunden, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser und Äther. Man erhält so weisse Kristalle vom Schmelzbereich 143-144°.

Zu 4,82 Teilen dieser weissen Kristalle in 60 Teilen Nitrobenzol gibt man langsam in kleinen Portionen 4 Teile Aluminiumchlorid, wobei die Temperatur im Reaktionskolben auf 30° ansteigt und eine klare gelbe Lösung entsteht. Nach 3 Stunden dampft man das Lösungsmittel ab und gibt den Rückstand in eine Mischung von 100 Teilen Eiswasser und 80 Teilen konzentrierter Salzsäure. Man extrahiert mit Äther, wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser, trocknet über  $Mg SO_4$ , und dampft

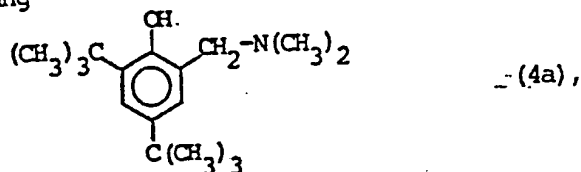


den Aether ab. Das zurückgebliebene gelbe Oel wird durch Waschen mit Petroläther kristallin. Schmelzbereich 96-98°; entspricht der Verbindung Nr. 33, Tabelle 1.

Analog wie Verbindung Nr. 33, stellt man Nr. 32 und Nr. 34 her.

#### Beispiel 4

78, 9 Teile der Verbindung

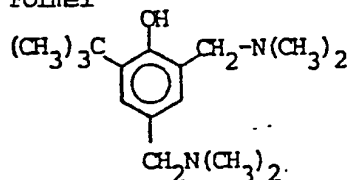


werden in 450 Teilen Diäthylenglykolmonomethyläther gelöst. Dazu gibt man 39 Teile Kaliumcyanid und 6 Teile Kaliumjodid. Bei einer Temperatur von 80°C lässt man langsam 63 Teile Wasser hinzutropfen. Dann wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 130°C erhöht und 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 1000 Teile Eiswasser hinzu. Beim vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure (HCN-Entwicklung) fällt ein Niederschlag aus, der sich nach Zugabe von 400 Teilen Aether wieder löst. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Toluol versetzt, zum Sieden erhitzt, während ca. 1 Stunde. Dabei scheidet sich Kondensationswasser ab.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus wenig Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmelzbereich 88-89°C entsprechend der Verbindung Nr. 44 der Tabelle 2.

#### Beispiel 5

Verfährt man wie in Beispiel 4, verwendet aber anstelle der Verbindung (4a), diejenige der Formel



so erhält man die Verbindung Nr. 45 der Tabelle 2.



Beispiel 6 (Verbindung Nr. 51; Tabelle 2)

2,54 Teile der Verbindung Nr. 38 (Tabelle 2) und 1,52 Teile Mandelsäure werden auf 200°C erhitzt während 16 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Aether/Petroläther 1:2) aufgetrennt. Man erhält so Kristalle vom Schmelzbereich 185-187°C, die der Struktur von Verbindung Nr. 51 entsprechen.

Beispiel 7, (Verbindung Nr. 61)

Eine Mischung von 19,36 Teilen der Verbindung Nr. 44 (Tabelle 2), 5,36 Teilen Terephthalaldehyd, 0,24 Teilen Piperidinbenzoat und 100 Teilen Toluol heizt man während 15 h bei Rückflusstemperatur. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Aceton umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle werden mit wenig eiskaltem Aether gewaschen und getrocknet. Aspekt: gelbes Pulver vom Schmelzbereich 241-242°C, dessen Struktur mit der von Verbindung Nr. 61 identisch ist.

Beispiel 8, (Verbindung Nr. 62)

2,0 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(4-hydroxy-phenyl)-propionat] und 2,1 Teile Mandelsäure werden zusammen auf 180°C erhitzt während 23 Stunden. Nach dem Abkühlen trennt man das Reaktionsgemisch chromatographisch (Kieselgel, Fliessmittel: 9 Volumeneinheiten Toluol und 1 Volumeneinheit Aceton). Man erhält so ein Produkt vom Schmelzbereich 90-95°C, dessen analytische Daten (JR, NMR) mit der Struktur der Verbindung Nr. 62 im Einklang sind.

Beispiel 9, (Verbindung Nr. 58)

In einer Mischung von 5,1 Teilen der Verbindung Nr. 38 (Tabelle 2), 100 Teilen Toluol und 2,1 Teilen Triäthylamin gibt man langsam bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2,0 Teilen Terephthalsäuredichlorid in 40 Teilen Toluol. Dabei fällt ein weisser Niederschlag aus. Man rührt noch einige Stunden bei Raumtemperatur, danach 2 Stunden bei 80°C. Der Niederschlag wird abfiltriert und verworfen, die klare Lösung eingedampft. Der Rückstand besteht aus weissen Kristallen vom Smp. 245-246° (Aceton/Petroläther).



Beispiel 10 (Verbindung Nr. 60)

1,60 Teile der Verbindung Nr. 61 werden bei Raumtemperatur und unter Normaldruck katalytisch hydriert. Als Lösungsmittel verwendet man 20 Teile Eisessig, als Katalysator nimmt man 0,2 Teile Palladium auf Bariumsulfat. Nach Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels wird der Rückstand in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird erst mit Na-bicarbonatlösung dann mit Wasser ausgeschüttelt, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand weist einen Schmelzbereich von 258-259° (Petroläther) auf und entspricht der Struktur der Verbindung Nr. 60.

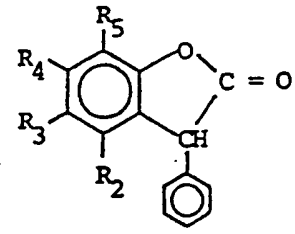
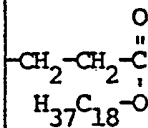


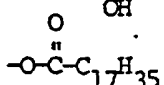
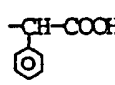
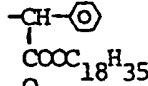

Beispiel 11.

Eine Mischung aus 1200 Teilen eines handelsüblichen unstabilisierten Polypropylens (Profax 6501) 0,6 Teilen Calciumstearat, 0,6 Teilen Tetrakis-[methylen-3(3'5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan und 0,6 Teilen der Verbindung Nr. 4 nach Tabelle 1 werden in einer Schüttelvorrichtung 10 Minuten kräftig durchmischt und auf einem Extruder mit einem Temperaturprofil von 150-240-260-200° in den einzelnen Heizzonen und 120 U/Min. zu einem Strang extrudiert, der nach Durchlaufen eines Wasserbades granuliert wird. Das erhaltene Granulat wird weitere 9 mal extrudiert und granuliert, wobei jeweils ein Teil entnommen wird zur Bestimmung des Melt Flow Index (MFI nach ASTM D 1238 I, 230°; 2,16 kp), der als Mass für die thermomechanische oxidative Degradation des Polymeren dient. In gleicher Weise wird eine Mischung extrudiert, welche keine Benzofuranonverbindung enthält.

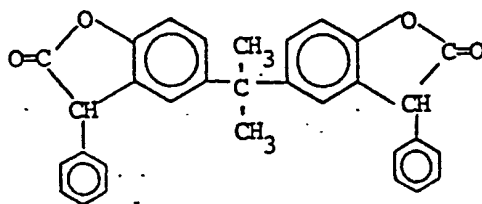
Ein Vergleich der MFI-Werte zwischen den beiden Mischungen zeigt, dass die Verbindung Nr. 4 eine ausgezeichnete Verbesserung der Schmelzstabilisierung während der Dauerextrusion bewirkt.

In analoger Weise wirken die übrigen aufgeführten Verbindungen. In analoger Weise wird auch in Äthylen-Propylen-Copolymeren eine ausgezeichnete Verbesserung der Schmelzstabilität erzielt.

Tabelle 1

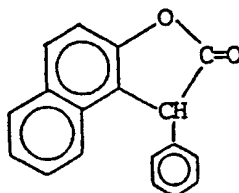
					
Nr.	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Smpt. °C
1	H	H	H	H	113-115
2	H	CH <sub>3</sub>	H	H	103-104
3	H	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	129-130
4	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	113-114
5	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	133-134
6	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	99,5-100
7	-CH <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	147-149
8	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	Oel
9	H	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	Oel
10	H		H	H	35
11	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	126-129
12	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	66-109
13	H		H	H	104-106
14	H	H	H		112-124
15	H	H	CH <sub>3</sub> O-	H	126-128
16	H	H	OH	H	Oel
17	H	H		H	68-70
18	H	-COOCH <sub>3</sub>	H	H	Oel
19	H	H	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	129-130
20	H		H	-CH <sub>3</sub>	Oel
21	H		H	-CH <sub>3</sub>	Wachs
22	H		OH	H	143-145
23	H	-COOH	OH	H	Oel

Nr. 24



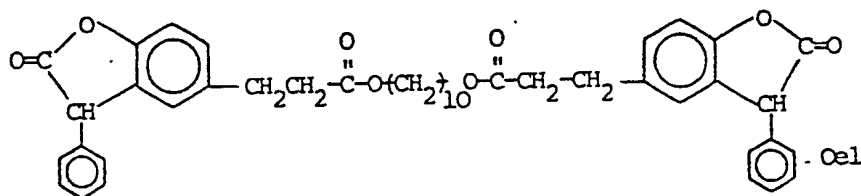
Smp. 87-118°

Nr. 25



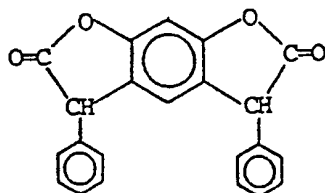
Smp. 181-183°

Nr. 26



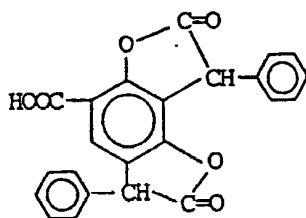
Oel

Nr. 27



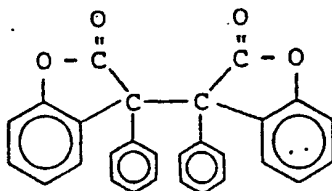
Oel

Nr. 28



Smp. 64-65°

Nr. 29

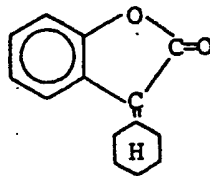


Smp. 149-150°



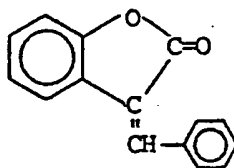


Nr. 30



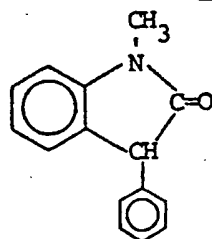
(Smp. 74-75°)

Nr. 31



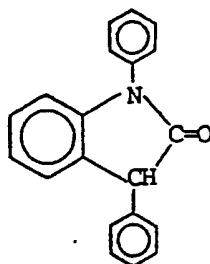
(Smp. 76-78°)

Nr. 32



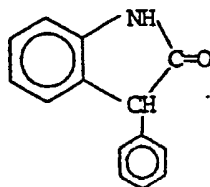
(Smp. 114-116°)

Nr. 33



(Smp. 96-98°)

Nr. 34



(Smp. 182-185°)

Tabelle 2

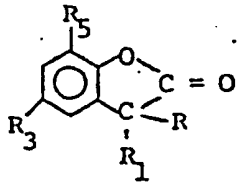
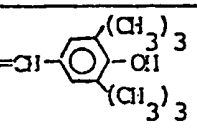

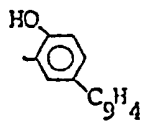
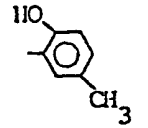
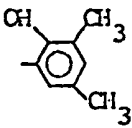



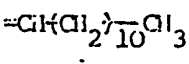
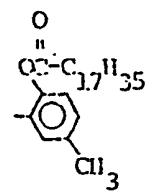
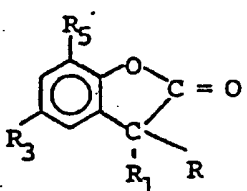




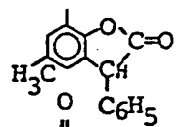

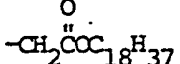
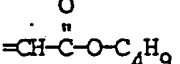
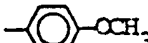
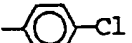
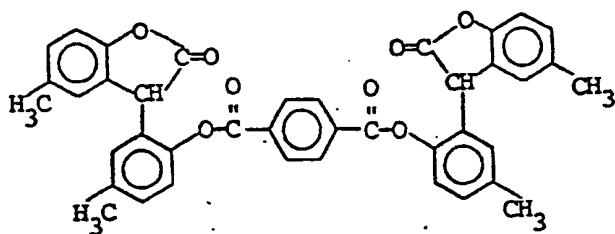
					
Nr.	R <sub>1</sub>	R	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	Smpt., °C
35		-	-C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	90-95
36		H	-C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
37		H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	0-1
38		H	CH <sub>3</sub>	H	203-205
39		H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	175
40		H	H		126-128
41		H	-Cl <sub>2</sub> COCC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0-1
42		H	-C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(Cl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0-1
43		H	Cl <sub>3</sub>	H	65-66

Tabelle 2 (Fortsetzung)

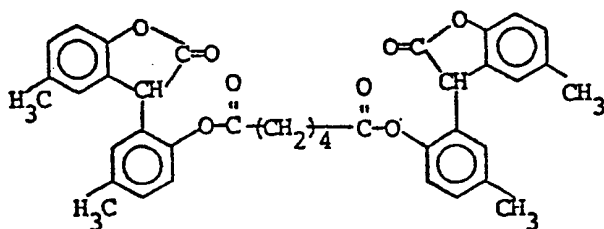
					
Nr.	R <sub>1</sub>	R	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	Smpt., °C
44	H	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	88-89
45	H	H	-CH <sub>2</sub> -COOH	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	175-177
46	H	H	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	50-53
47		H	-CH <sub>2</sub> -S- 	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Oel
48		H	-CH <sub>2</sub> -S-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Oel
49		H	H	H	74-75
50	(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Oel
51		H	CH <sub>3</sub>	H	185-187
52	-CH <sub>2</sub> -C(=O)-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Oel
53		H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Wachs
54		-	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	70-72
55	=CH-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	67-73
56		H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	94-97
57		H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	121-123,5

Nr. 58



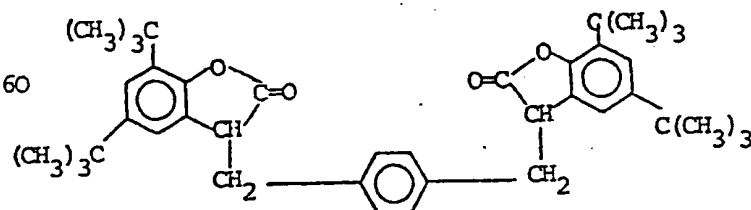
Smp. 244-5°

Nr. 59



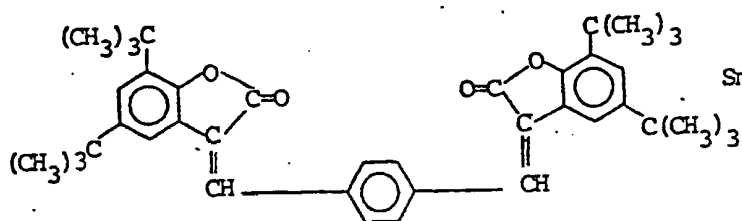
Smp. 198-202°

Nr. 60



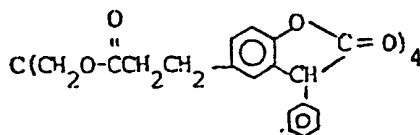
Smp. 258-9°

Nr. 61



Smp. 241-242°

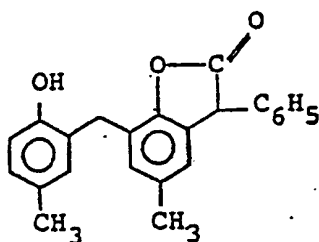
Nr. 62



Smp. 90-95°

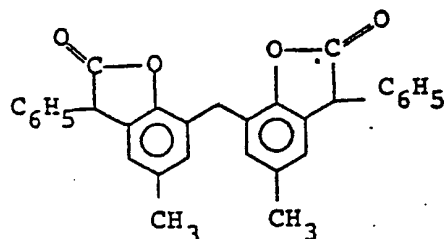
Case 150-4266

No. 63



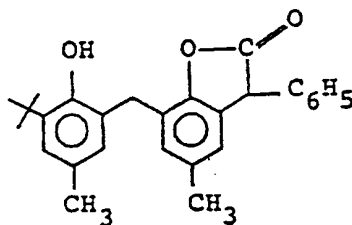
glasige Masse

No. 64



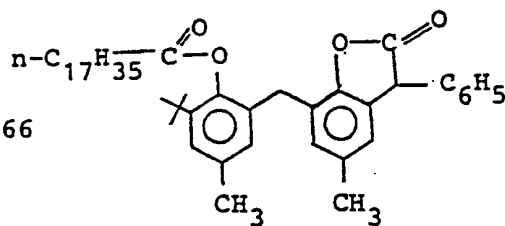
Smp. 163.6 - 166°C

No. 65



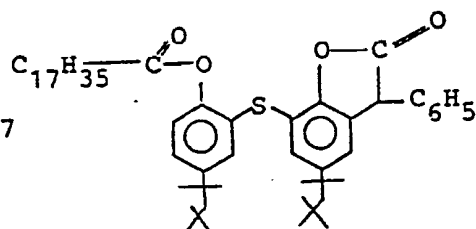
Smp. 125 - 129°C

No. 66



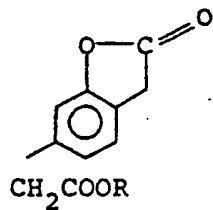
Oel

No. 67



Oel

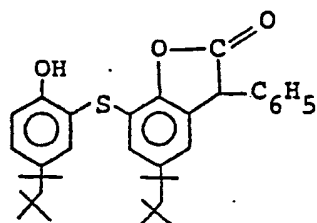
No. 68 &  
No. 69



69. R = H Smp. 175-177°

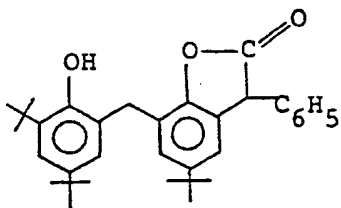
70.  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}$  Smp. 50-53°

No. 70



Smp. 52-58°

No. 71



Smp. 123-132°

Beispiel 12

100 Teile unstabilisiertes HD-Polyäthylenpulver (Phillips Typ) werden mit 0,02 Teilen der Verbindung Nr. 5, Tabelle 1 und 0,01 Teilen Tetrakis-[methylen-3-(3'5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]-methan stabilisiert. Das Pulver wird einem modifizierten MFI Test bei 230°/0,325 kg auf einem Davenport-MFI-Gerät unterworfen. Mit einem Spezialwerkzeug wird das Pulver in den beheizten Stahlzylinder eingedrückt, der normale Stempel mit dem 325 g Gewicht aufgesetzt und nach genau 60 Sekundenintervallen das ausgepresste Polymer an der Düse abgestochen. Die erhaltenen Proben wurden auf Gramm/10 Minuten umgerechnet. Je stärker die Vernetzung des Polyäthylens durch ungenügende Stabilisierung ist, umso niedriger wird der so berechnete MFI-Wert. Nach 5-15 Minuten hat sich ein konstanter Wert eingestellt. Zwischen verschiedenen Rezepturen wird der nach 25 Minuten bestimmte MFI-Wert gewählt.

Man erhält durch die Stabilisierung mit der obigen Mischung sehr gute Werte. In analoger Weise verwendet man die übrigen aufgeführten Verbindungen.

Beispiel 13

Zu 100 Teilen handelsüblichem Suspensions-PVC (K-Wert-60) werden in einem Fluid-Mischer (Papenmeier Typ TEHK8) 1,0 Teile Octylstearat, 1,5 Teile Ba-Cd Stabilisator (pulverförmig) sowie 1 Teil der Verbindung Nr. 4 der Tabelle 1 und 0,5 Teile eines handelsüblichen Arylalkylphosphates vermischt, bis die Temperatur auf 110°C angestiegen ist. Die so homogenisierte Mischung wird auf einem Walzwerk bei 180°C, während 5 Minuten zu einem Fell verarbeitet und bei 200°C während 1,5 Minuten bei 2 atü und 1,5 Minuten bei 20 atü zu 1 mm dicken Platten verpresst. Die daraus hergestellten Prüfkörper wurden in einem Umluft-Trockenschrank bei 180°C 30 Minuten thermisch belastet. Ein Vergleichsmuster, das kein Material der Verbindung 4 enthält und statt 1,5 Teilen Ba-Cd-Stabilisator 2,5 Teile enthält, ist sowohl zu Beginn als auch nach 30 minütiger Belastung stärker verfärbt.

Beispiel 14

300 Teile ABS Pulver (Fa. Marbon AOE 301075) werden in 2200 Teilen Chloroform gelöst und diese Lösung zu 8000 Teilen Methanol zugetropft, wobei das ABS ausfällt. Nach Filtration wird das so vom Stabilisatorsystem befreite



ABS über Nacht bei Raumtemperatur im Vakuum vom Lösungsmittelgemisch befreit.

100 Teile entstabilisiertes ABS Pulver werden in 750 Teilen Chloroform gelöst und mit 0.2 Teilen der Verbindung Nr. 10 versetzt und 15 Minuten unter Stickstoff verrührt. Mit einer 1 mm Rakel wird die Lösung anschließend auf einer Glasplatte zum Film gezogen und das Lösungsmittel verdunsten gelassen, wobei ein kompakter ca. 150  $\mu$  dünner Film zurück bleibt, der über Nacht im Vakuum bei Raumtemperatur von letzten Lösungsmittelresten befreit wird.

Die aus diesen Filmen hergestellten Prüflinge werden in einem Heräus Umluftofen bei 95° gelagert. Durch wiederholte IR-Messung bis  $\Delta\xi = 0,4$  bei 1715  $\text{cm}^{-1}$  wird deren Alterungsbeständigkeit überprüft. Es zeigt sich, dass die Prüflinge, welche Verbindung Nr. 10 enthalten, wesentlich längere Offenstandzeiten haben, verglichen zu Prüflingen, welche keinen Zusatz enthalten.

#### Beispiel 15

100 Teile Polyäthylenterephthalatgranulat werden in einer Stiftmühle zu einem grobkörnigen Pulver gemahlen und bei 100° über Nacht im Vakuum-trockenschrank getrocknet. Hierzu wird 1 Teil der Verbindung Nr. 41 Tabelle 2 zugegeben, die Mischung auf einer Schüttelmaschine homogenisiert, dann auf einem Extruder granuliert und bei 280° zu Fasern versponnen. (120 den/14) verstreckt und verzwirnt. Die so erhaltenen Fasern werden auf weisse Karten aufgewickelt und im Atlas-Weatherometer belichtet. Die Fasern, welche Verbindung Nr. 41 enthalten, haben gegenüber Fasermaterial ohne diesen Zusatz sowohl eine geringere Vergilbungstendenz während der Bestrahlung als auch wesentlich längere Verweilzeiten im Weatherometer bis zur gleichen Abnahme der Reiss-Festigkeit (50%) die durch Bestrahlung aufgrund der Faserschädigung auftritt.

#### Beispiel 16

1000 Teile einer 20%igen Styrol-Butadien-Kautschuk Emulsion wird unter Rühren mit einer salzsauren, 5%-igen NaCl Lösung versetzt, wobei der Kautschuk koaguliert. Bei einem pH von 3.5 wird noch 1 Stunde nachgerührt. Das



Koagulat wird nach der Filtration mehrmals gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet.

25 Teile des so erhaltenen Kautschuks werden unter Stickstoff im Brabender-Plastographen auf 125° erhitzt und mit 0.25 Teilen der Verbindung Nr. 26, Tabelle 1, 10 Minuten gemischt und anschliessend zu 0.5 mm dicken Platten bei 125° verpresst. Die daraus hergestellten Prüflinge werden im Atlas-Weatherometer in Intervallen von 24 Stunden bestrahlt. Der Vergleich der Vergilbung (Yellowness-Index) mit Material, das keinen Stabilisator enthält, zeigt eine deutlich bessere Lichtbeständigkeit des stabilisierten Materials.

#### Beispiel 17

49,5 Teile der Verbindung Nr. 4 in Tabelle 1 werden mit 49,5 Teilen Tetrakis-[methylen-3-(3'5' ditert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan und 1 Teil Calciumstearat sowie 0,02 Teilen des optischen Aufhellers 7-[2H-Naphtho-(1,2 d) triazol-2-yl]-3-phenylcumarin unter Inertgas auf 160°C erhitzt, wobei die Mischung unter Umrühren schmilzt. Die erhaltene Schmelze wird in eine flache Schale gegossen und nach Abkühlen gemahlen. Das so hergestellte rieselfähige Material schmilzt bei 70-75°C.

0,5 Teile dieser gemahlenen Schmelze werden zusammen mit 1000 Teilen eines unstabilisierten HDPE-Pulvers (Ziegler Typ, MFJ 190/2 = 0,7) in einem Plastiksack durch mehrmaliges Umschütteln vermischt.

43 Teile dieser Pulvermischung werden in einem Brabender Plasti-Corder PLV 151 bei 50 Upm auf 220°C erhitzt und der Verlauf des Drehmomentes bis zu einem deutlichen Abfall registriert. Das Polymere ist durch die zugesetzte Additivmischung besser stabilisiert als in einem Vergleichsversuch, bei dem die doppelte Menge einer 1:1 Mischung aus Tetrakis-[methylen-3-(3', 5'-ditert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan und 2,6 Ditert.-butyl-4-methyl-phenol zugesetzt wurde.

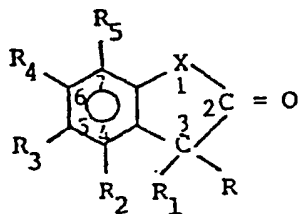
Werden verschiedene Konzentrationen der obigen Schmelzmischung in Polyäthylen- oder Polypropylenpulver eingemischt und durch Extrusion zu einem Strang verarbeitet, der anschliessend granuliert wird, so kann durch den eingearbeiteten optischen Aufheller die relative Fluoreszenzintensität mit einem Fluoreszenz-Spektrophotometer bestimmt werden. Diese Fluoreszenzintensität ist in dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 ppm Aufheller im Polymeren linear zur Konzentration der Schmelzmischung.

Dadurch kann durch einfache Messung der Fluoreszenzintensität der Gehalt an Additiv im Polymergranulat bestimmt werden.



# Patentansprüche

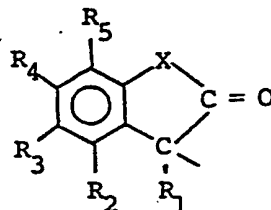
1. Verwendung von Benzofuranon(2)verbindungen und/oder Indolinon(2)verbindungen, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)verbindungen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)-verbindungen als Stabilisatoren für polymere organische Materialien, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)on-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-) Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und (iii) bei der Verwendung von 3-Acyl-benzofuranon(2)en das polymere organische Material im wesentlichen halogenfrei ist.
2. Verwendung nach Patentanspruch 1 als Stabilisatoren von Verbindungen der Formel



(I),

worin im einzelnen bedeuten:

R Wasserstoff oder



(a/1),

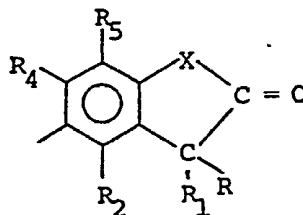
oder

R und R<sub>1</sub> zusammen einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest

R<sub>1</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C<sub>1-22</sub>), Cycloalkyl-(C<sub>5,6</sub>), Alkyl(C<sub>1-5</sub>)cycloalkyl(C<sub>5,6</sub>), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder, für X = Sauerstoff: einen über dessen 7-Stellung gebundenen gegebenenfalls substituierten Benzofuranon(2)rest,

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C<sub>1-12</sub>), höchstens zwei dieser Substituenten Cycloalkyl-(C<sub>5,6</sub>), Alkyl(C<sub>1-5</sub>)cycloalkyl(C<sub>5,6</sub>), Hydroxyl, Alkoxy(C<sub>1-22</sub>), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C<sub>1-18</sub>)carbonyloxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl- oder Heterocyclocarbonyloxy, Chlor, höchstens einer dieser Substituenten Alkoxy(C<sub>1-12</sub>)carbonyl, Aryloxy-carbonyl, COOH, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Phenylmerkapto, Aminocarbonyl, -CH=O, Alkyl(C<sub>1-22</sub>)carbonyl, Cycloalkyl(C<sub>5-10</sub>)carbonyl, oder gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, wobei die drei letztgenannten Substituenten immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart sind oder

R<sub>3</sub> auch einen Rest



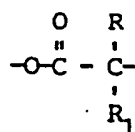
im weiteren



- 43 -

$R_2$  und  $R_3$  zusammen einen ankondensierten Benzolrest,

$R_3$  und  $R_4$  zusammen



(b/1),

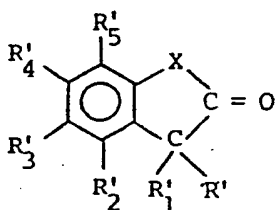
dessen Brückensauerstoff in 5- oder 6-Stellung gebunden ist, oder

$R_4$  und  $R_5$  zusammen Tetramethylen, oder einen Rest (b/1), dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist, wobei, wenn ein Rest

(b/1) anwesend ist, X immer Sauerstoff bedeutet,

- X Sauerstoff, oder ein durch Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl, Benzyl, ( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierter Stickstoff, wobei das Molekül als Substituenten höchstens einen direkt gebundenen Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)-rest aufweist, und wenn weder  $R_1$  noch  $R_3$  alleine noch  $R_1$  zusammen mit R einen direkt gebundenen Rest einer Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)-verbindung bilden: einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  oder  $R_5$  oder  $R_1$  zusammen mit R auch ein geeignetes Brückenglied bilden kann, welches weitere Reste einer Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindung, welche in 3-Stellung mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, tragen kann, wobei im weiteren die in 3-Stellung unsubstituierten Benzofuranon-2(3H)-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert.-Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen insofern deren (1-)Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist.

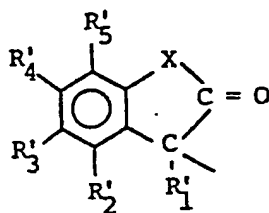
3. Verwendung nach dem Patentanspruch 1 und 2 als Antioxydantien von Verbindungen der Formel



(I a),

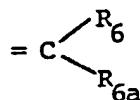


worin R' Wasserstoff oder



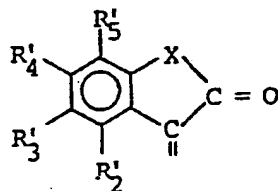
(aa/1),

oder R' und R'1 zusammen einen Rest



(a/2),

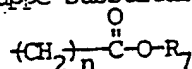
oder



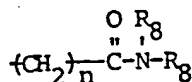
(a/3),

oder

R'1 Wasserstoff, Alkyl(C<sub>1-22</sub>), Cycloalkyl(C<sub>5,6</sub>), Alkyl(C<sub>1-5</sub>)cycloalkyl-(C<sub>5,6</sub>), einen gegebenenfalls durch 1-3 Alkyl(C<sub>1-12</sub>)reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy(C<sub>1-12</sub>)rest oder 1 Acyl(C<sub>1-18</sub>)oxyrest, 1 Chlor oder 1 Nitrogruppe substituierten Phenylrest oder



(a/4),

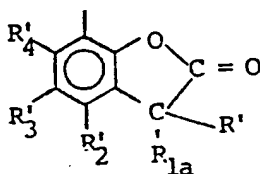


(a/5),



(a/6),

und für X = Sauerstoff: auch



(a/7),

- X Sauerstoff oder  $-NR_{10}$ , wobei wenn  $X = -NR_{10}$  und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist,
- $R_{1a}$  einen gegebenenfalls durch 1-3 Alkyl( $C_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy- ( $C_{1-12}$ )rest oder 1 Acyl( $C_{1-18}$ )oxyrest oder 1 Nitrogruppe oder 1 Chlor substituierten Phenylrest,
- $R_2^1, R_3^1, R_4^1, R_5^1$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-12}$ ), höchstens zwei der Substituenten  $R_3, R_4, R_5$  Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )-cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Hydroxyl, Alkoxy( $C_{1-22}$ ), Alkyl( $C_{1-18}$ )-carbonyloxy, Phenylcarbonyloxy oder Chlor oder einer dieser Substituenten gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen bis zu 16 C-Atomen substituiertes Phenoxy, Phenylalkyl( $C_{1-9}$ ), dessen Phenylkern durch Alkyl( $C_{1-12}$ ), Hydroxyl, Alkyl( $C_{1-18}$ )carbonyloxy und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert sein kann, Alkoxy( $C_{1-22}$ )carbonyl, Phenoxycarbonyl, COOH, Nitro, Phenylmerkapto dessen Phenylkern bis zu 3 Substituenten tragen kann und gegebenenfalls durch Alkyl( $C_{1-12}$ ), Hydroxyl, Alkyl( $C_{1-22}$ )carbonyloxy und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert ist, 2-Furanylcabonyloxy, 2-Thienylcarbonyloxy,

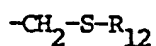


(b/2),

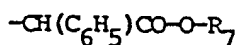
oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl,  
wobei: wenn  $R_{11}$  Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, der Rest (b/2) immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart ist, und wenn  $R_3 = OH$  dieses nicht zu einer tert.-Butylgruppe benachbart ist, im weiteren

$R_2^1$  und  $R_3^1$  einen ankondensierten Benzolrest,

$R_3^1$  einen Rest (a/4) oder (a/5) oder



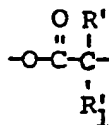
(b/3),



(b/4),



$R'_3$  und  $R'_4$  zusammen



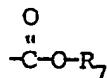
(ba/1),

dessen Brückensauerstoffatom in 5- oder 6-Stellung gebunden ist,  
 $R'_5$  einen der Reste (a/4) oder (a/5), wobei für  $R'_5$  immer  $n=1$  ist, oder

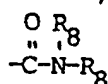
$R'_4$  und  $R'_5$  zusammen Tetramethylen oder einen Rest (ba/1) dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist,

wobei: wenn ein Rest (ba/1) anwesend ist, X immer Sauerstoff bedeutet,

$R'_6$  Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Benzyl,  $(C_6H_5)_2CH-$ , gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen, 1 Hydroxy, 1 oder 2 Methoxy, 1 Chlor, oder 1 Dimethylamino substituiertes Phenyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl, 6-Naphtyl, Pyridinyl, 2-Furyl oder



(c/1),



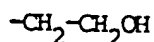
(c/2),

$R_{6a}$  Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Phenyl oder Benzyl, oder

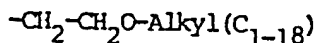
$R_6$  und  $R_{6a}$  zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch eine Alkyl( $C_{1-4}$ )-gruppe substituierten, aliphatischen Ring,

$R_7$  Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), welches gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen ist, Dialkyl( $C_{1-4}$ )aminoalkyl( $C_{1-8}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), gegebenenfalls durch 1 bis 3 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen höchstens 18 C-Atomen substituiertes Phenyl,

$R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), Alkyl( $C_{1-5}$ )cycloalkyl( $C_{5,6}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-12}$ ) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl oder



(d/1),



(d/2),





oder beide  $\text{R}_8$  zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom den Rest



$\text{R}_9$  eine der Bedeutungen von  $\text{R}_8$  mit Ausnahme des Restes (d/4),

$\text{R}_{9a}$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-18}$ ) oder einen der Reste (d/1), (d/2) oder (d/3),

$\text{R}_{10}$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-18}$ ), Cycloalkyl( $\text{C}_{5,6}$ ), Alkyl( $\text{C}_{1-5}$ )cycloalkyl- ( $\text{C}_{5,6}$ ) oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $\text{C}_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, Benzyl,

$\text{R}_{11}$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-22}$ ), Cycloalkyl( $\text{C}_{5-12}$ ), Phenylalkyl( $\text{C}_{1-6}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $\text{C}_{1-12}$ )reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl,

$\text{R}_{12}$  Alkyl( $\text{C}_{1-18}$ ), 2-Hydroxyäthyl, Phenyl oder Alkyl( $\text{C}_{1-9}$ )phenyl,

$n$  Null, 1 oder 2,

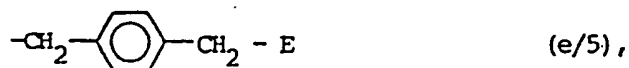
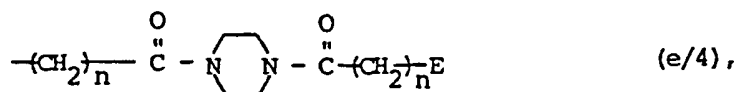
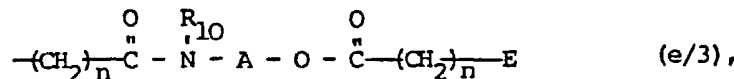
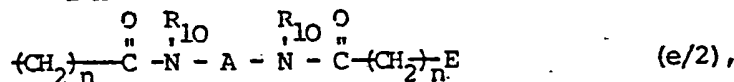
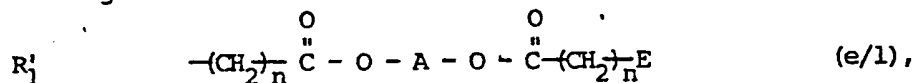
bedeuten, wobei, das Molekül höchstens einen der Reste (aa/1), (a/3),

(a/7) aufweist und wenn weder ein Rest

(aa/1) noch ein Rest (a/3) oder (a/7)

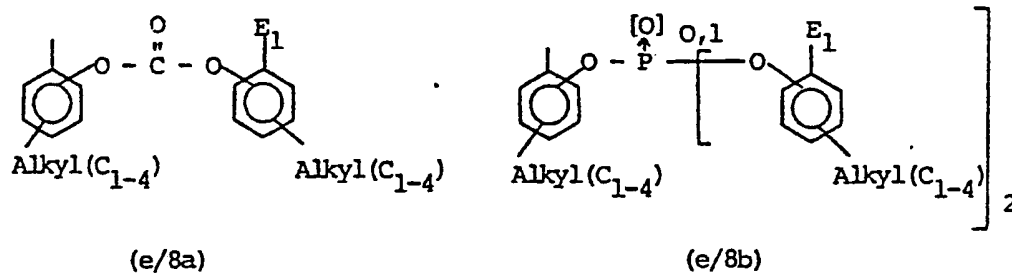
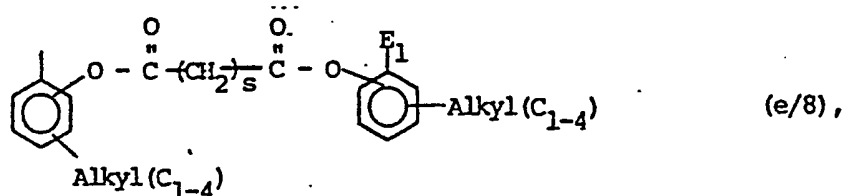
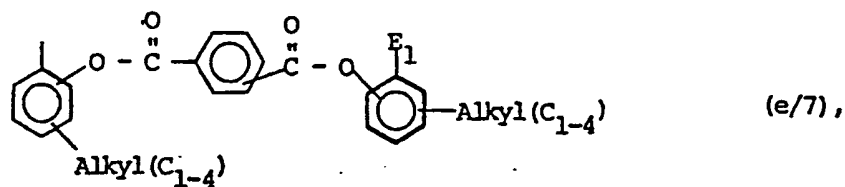
anwesend ist, einer der Substituenten  $\text{R}'_1$ ,  $\text{R}' + \text{R}'_1$  (zusammengefasst),  $\text{R}'_3$

oder  $\text{R}'_5$  eine der zusätzlichen Bedeutungen haben kann:



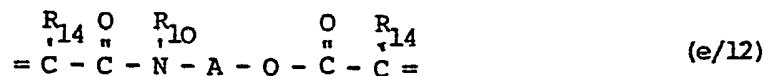
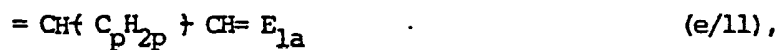
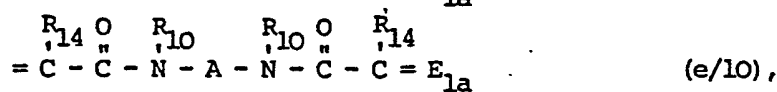
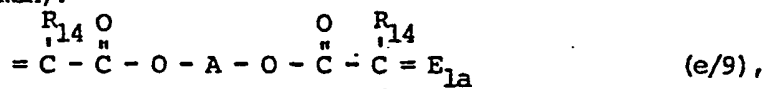


- 48 -



wobei für  $R'_1$  anstelle von E der weiter unten definierte Rest  $E_1$  einzusetzen ist,

$R' + R'_1$  (zusammen):



oder einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), wobei für E jeweils  $E_3$  einzusetzen ist,



- 49 -

$R'_5$  einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), wobei für  $E = E_5$  und  $n = 1$  einzusetzen ist, oder

$R'_5$   $-Z-E_5$  (e/15),

wobei im Rest (e/15)

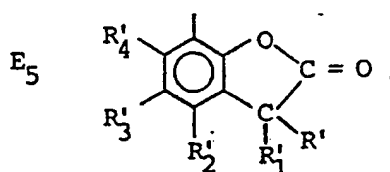
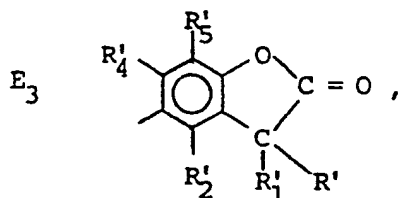
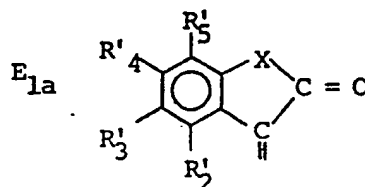
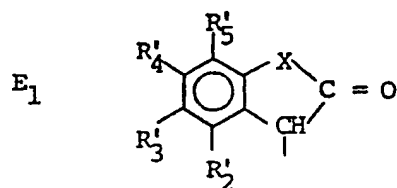
$R' = H$ ,  $R'_1 =$  gegebenenfalls substituiertes Phenyl gemäss der obigen Definition in  $R'_1$  und  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-12}$ ),

$Z$   $-S-$  oder  $-\overset{R'_{13}}{\underset{R'_{13}}{C}}-$  oder die direkte Bindung,

$m$  2-10,

$s$  Null oder 1-12,

$p$  Null oder 1-10,

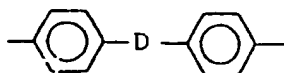


$D$   $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $=O$ , oder  $-\overset{R'_{13}}{\underset{R'_{13}}{C}}-$ , oder die direkte Bindung,

$R'_{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-16}$ ) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen, Phenyl oder einen Rest (a/4) oder (a/3) und

$R'_{14}$  Wasserstoff oder Methyl

$A$  einen 2-6-wertigen gesättigten, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoffatome unterbrochenen alifatischen, aralifatischen oder cycloalifatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-22 C-Atomen, oder eine 2- oder 3-wertigen Rest des Benzols, oder für den Rest (e/1) oder (e/9) auch

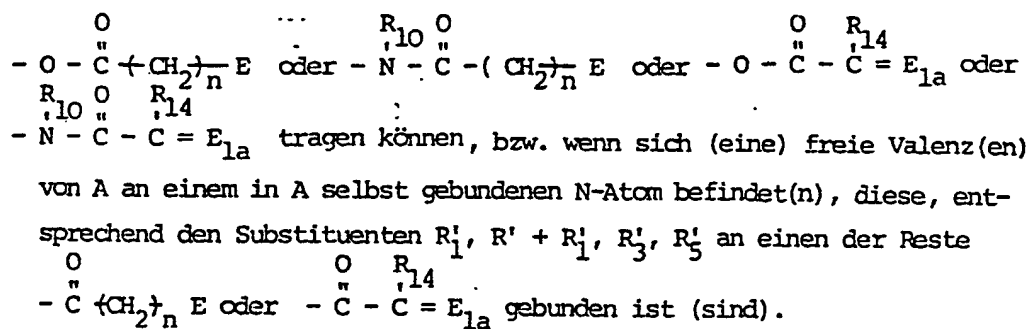


(e/16),

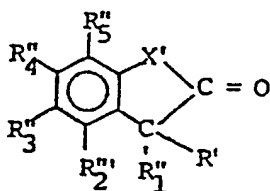


bedeuten,

wobei dieser 2-6-wertige alifatische Kohlenwasserstoffrest bzw. der 2- oder 3-wertige Rest des Benzols an ihren allenfalls vorhandenen weiteren Valenzen OH- oder  $\text{-NHR}_{10}$ -Gruppen oder entsprechend den Substituenten  $\text{R}'_1$ ,  $\text{R}' + \text{R}'_1, \text{R}'_3, \text{R}'_5$  die Peste



4. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-3 von Verbindungen der Formel



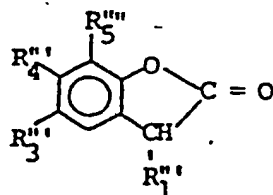
(I'a),

worin

- $\text{R}'$  Wasserstoff oder (aa/1),
- $\text{R}''_1$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-18}$ ), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $\text{C}_{1-8}$ ) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl, oder einen der Peste (a/4), (a/5) oder zusammen mit  $\text{R}'$  (a/2),
- $\text{R}''_2$  Wasserstoff oder Methyl
- $\text{R}''_3$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-12}$ ), Phenyl, Alkoxy( $\text{C}_{1-18}$ ), Phenoxy, Alkyl- ( $\text{C}_{1-18}$ )carbonyloxy, einen Rest (a/4), (a/5), (b/2), (b/4),  
oder zusammen mit  $\text{R}_4$  einen Rest (b/1) oder zusammen mit  $\text{R}_2$  einen ankondensierten Rest des Benzols.
- $\text{R}''_4$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-12}$ ), Alkoxy( $\text{C}_{1-18}$ ), Phenoxy,
- $\text{R}''_5$  Wasserstoff, Alkyl( $\text{C}_{1-12}$ ), Phenyl oder einen Rest (a/4), (a/5), (g/1), (g/2), oder zusammen mit  $\text{R}'_4$  Tetramethylen,
- bedeuten.

5. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-4 von Verbindungen der Formel





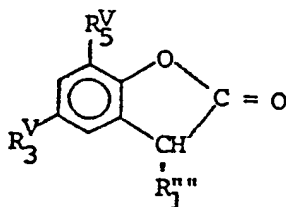
(I''a),

worin

- $R''_1$  Alkyl( $C_{1-18}$ ) oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl( $C_{1-8}$ ) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl,  
 $R'''_3$  Wasserstoff, Alkyl( $C_{1-12}$ ), Phenyl, oder einen Rest (a/4) oder zusammen mit  $R_2$  einen ankondensierten Rest des Benzols,  
 $R'''_4$  Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-12}$ ),  
 $R'''_5$  Alkyl( $C_{1-8}$ )

bedeuten.

6. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-5 von Verbindungen der Formel



(I'''a).

worin

- $R'''_1$  gegebenenfalls durch 1 Alkyl( $C_{1-4}$ ) substituiertes Phenyl,  
 $R'''_3$  Wasserstoff oder Alkyl( $C_{1-9}$ ),  
 $R'''_5$  Alkyl( $C_{1-5}$ )

bedeuten.

7. Verwendung nach den Patentansprüchen 4-6, von Verbindungen der Formeln (I'a), (I''a) bzw. (I'''a) in welchen einer der Substituenten der 3-, 5- oder 7-Stellung ein Brückenglied (e/1) bis (e/15) gemäss Patentanspruch 3 bedeutet.
8. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-3 von Verbindungen, die einen einzigen Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kern aufweisen.



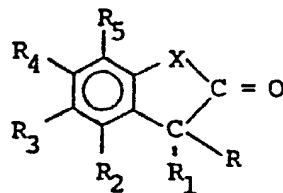
9. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-3 von Verbindungen, die zwei direkt aneinander gebundene Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kerne aufweisen.
10. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-3 von Verbindungen, die über ein Brückenglied gebunden, zwei oder mehrere Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kerne aufweisen.
11. Polymere organische Materialien, welche eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)verbindungen und/oder gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)verbindungen, wobei in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuranon-2(3H)on-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-) Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und wenn das polymere Material eine 3-Acyl-benzofuranon(2)verbindung als Stabilisator enthält, dieses im wesentlichen halogenfrei ist.
12. Polymere organische Materialien nach Patentanspruch 11, welche eine Verbindung der Formel (I) nach den Patentansprüchen 2-10 enthalten.
13. Verfahren zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien gegen thermooxidative, photooxidative und die durch mechanische Belastung bei der Verarbeitung von Polymerschmelzen auftretende Degradation, dadurch gekennzeichnet, dass man in diese eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)-verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)verbindung, wobei in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)on-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist

und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist, vor während oder nach der Polymerisation einbringt, wobei bei Verwendung einer 3-Acyl-benzofuranon(2)verbindung als Stabilisator das polymere Material im wesentlichen halogenfrei ist.

14. Verfahren nach Patentanspruch 12 unter Verwendung einer Verbindung der Formel (I) gemäss den Patentansprüchen 2-10.
15. Polyolefine, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen, Aethylen/Propylen-copolymere, Polybutylen, sowie Polystyrol, chloriertes Polyäthylen, sowie Polyvinylchlorid, Polyester, Polycarbonat, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polyamide wie Nylon, Polyurethane, Polypropylenoxid, Phenol-Formaldehydharze, Epoxiharze, Polyacrylnitril und entsprechende Copolymerisate sowie ABS-Terpolymere nach den Patentansprüchen 11-14.
16. Stabilisierte Polymere nach den Patentansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass diese Polymere aus einem  $\alpha$ -Monoolefin mit 2-8 C-Atomen hergestellt wurden.
17. Polystyrol, PVC, Copolymere von Styrol und Butadien oder Styrol und Acrylnitril sowie ABS-Terpolymere nach den Patentansprüchen 11-15.
18. Polypropylen nach den Patentansprüchen 11-15.
19. Polyäthylen hoher Dichte (HDPE) nach den Patentansprüchen 11-15.
20. Hochmolekulares Polyäthylen (HMPE) nach den Patentansprüchen 11-15.
21. Polyäthylen niedriger Dichte (LDPE) nach den Patentansprüchen 11-15.
22. Aethylen/Propylen-Copolymere nach den Patentansprüchen 11-15.
23. Polymere Materialien nach den Patentansprüchen 11-22 dadurch gekennzeichnet, dass diese 0.01-5%, vorzugsweise 0.02-1% bezogen auf das zu schützende Material an Stabilisatormenge enthalten.



24. Polymere Materialien nach den Patentansprüchen 11-23, welche weitere Stabilisatoren und Costabilisatoren enthalten.
25. Polymere organische Materialien nach den Patentansprüchen 11-24, welche zusätzlich entweder einen Stabilisator auf der Basis von sterisch gehinderten Phenolen oder einem schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisator oder ein Gemisch aus einem phenolischen Antioxidans und einem schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisator enthalten.
26. Verfahren zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien nach Patentansprüchen 13 und 14 unter zusätzlicher Verwendung eines phenolischen Antioxidans und/oder eines schwefel- und/oder phosphorhaltigen Costabilisators.
27. Gemahlene Schmelzen von in Patentanspruch 1 und den Patentansprüchen 2-10 definierten Benzofuranon(2)- und Indolinon(2)verbindungen zusammen mit an sich bekannten Antioxydantien und mit einem Aufheller, sowie gegebenenfalls mit an sich bekannten Lichtschutzmitteln, Metalldesaktivatoren, Nukleierungsmitteln und/oder Gleitmitteln.
28. Verwendung der Schmelze nach Patentanspruch 27 zur Bestimmung des Additivgehaltes in Polymeren.
29. Verbindungen der Formel



(II),

worin X, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> die für die Formel (I) in den Patentansprüchen 2 und 3 angegebene Bedeutung haben und auch die dortigen Einschränkungen gelten, mit der Massgabe, dass weder ein Rest (aa/1) noch ein Rest (a/3) anwesend ist, und immer entweder R<sub>1</sub> einen der

Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), (e/5), (e/6), (e/7), (e/8) worin für  $E = E_1$  oder  $R + R_1$  (zusammen) einen der Reste (e/9), (e/10), (e/11), (e/12), (e/13 oder  $R_3$  einen Rest (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), (e/14), worin  $E = E_3$  und für (e/14):  $R_1$  = gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder  $R_5$  einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4) worin  $E = E_5$  und  $n=1$ , oder (e/15), worin  $R_1$  = gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten.

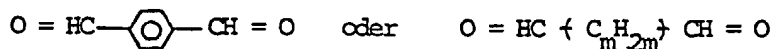
30. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) nach Patentanspruch 29, worin einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_3$  oder  $R_5$  einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3) oder (e/4) bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) nach Patentanspruch 2, in welcher einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_3$  oder  $R_5$  den Rest

$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-OH}$  oder ein funktionelles Derivat dieses Restes bedeutet, mit einer gesättigten, alifatischen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoffatome unterbrochenen Verbindung mit 1-22 C-Atomen,

welches  $\overset{R_{10}}{\underset{|}{\text{N}}}$  2-6 Hydroxyl- und/oder -NH-Gruppen enthält, oder einem 2- oder 3-wertigen Phenol oder einem durch 2 oder 3 -NH( $R_{10}$ )-Gruppen substituierten Benzol oder

$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  in an sich bekannter Weise oder für (e/4): mit Piperazin umgesetzt.

31. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) nach Patentanspruch 29 in welchen  $R_1$  einen der Reste (e/5) oder (e/6) gemäss Patentanspruch 3 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) gemäss Patentanspruch 2, worin R und  $R_1$  je Wasserstoff bedeuten, mit einer Verbindung der Formel



in an sich bekannter Weise umgesetzt und das dabei entstehende Zwischenprodukt katalytisch hydriert.

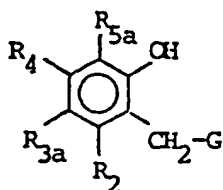
32. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II), nach Patentanspruch 29, worin  $R_1$  einen der Reste (e/7), (e/8), (e/8a) oder (e/8b)





worin  $R_1$  gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, in an sich bekannter Weise kondensiert.

35. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) nach den Patentansprüchen 2 und 3 in denen R und  $R_1$  Wasserstoff bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



(VI),

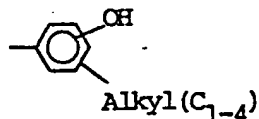
worin

$R_{3a}$  und  $R_{5a}$  die Bedeutungen von  $R_3$  bzw.  $R_5$  haben mit der Ausnahme, dass kein Rest (a/5) anwesend ist und in einem allfällig anwesenden Rest (a/4)  $R_7$  nur Wasserstoff, und G einen sekundären Aminrest oder Halogen bedeutet, mit mindestens der äquivalenten Menge an Cyanidionen erhitzt und das erhaltene Produkt in Gegenwart von Wasser in an sich bekannter Weise hydrolysiert und mit der phenolischen Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung kondensiert, und anschliessend, sofern  $R_7$  im Endprodukt von Wasserstoff verschieden sein oder der Rest (a/5) erzielt werden soll, mit dem entsprechenden Alkohol verestert oder dem entsprechenden Amin amidiert.

36. Mittel zum Stabilisieren von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolin(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)-verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)-verbindung enthalten, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)onverbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-) Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und (iii) bei der Verwendung von 3-Acylbenzofuranon(2)en das polymere organische Material im wesentlichen halogenfrei ist.



gemäss Patentanspruch 3 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) gemäss Patentanspruch 2, worin  $R_1$  einen Rest



bedeutet, für (e/7): mit  $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ,

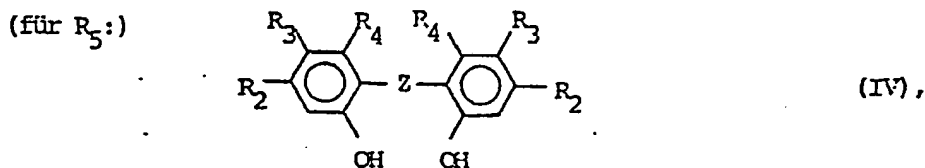
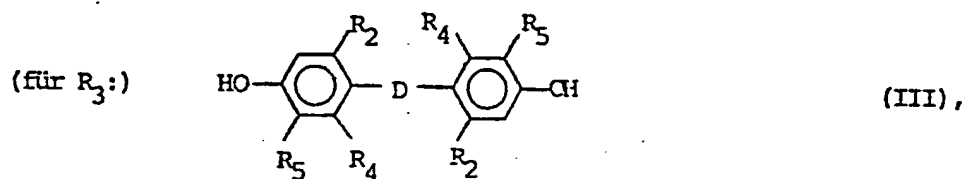
für (e/8): mit  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_s-\text{COOH}$ , für (e/8a): mit  $\text{COCl}_2$  und für (e/8b): mit  $[\text{O}]_n-\text{PCl}_3$  oder einem funktionellen Derivat derselben, in an sich be-

o, l

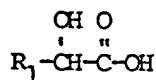
kannter Weise, umgesetzt.

33. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) nach Patentanspruch 29, worin  $R + R_1$  zusammen einen der Reste (e/9), (e/10), (e/11), (e/12), (e/13) gemäss Patentanspruch 3 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) gemäss Patentanspruch 2, worin  $R$  und  $R_1$  Wasserstoff bedeuten, mit den entsprechenden Aldehyden des Brückengliedes umsetzt.

34. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) nach Patentanspruch 29, worin  $R_3$  einen Rest (e/14) oder  $R_5$  einen Rest (e/15) gemäss Patentanspruch 3 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel



mit 2 Mol einer Verbindung der Formel



(V),



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/CH 80/00017**

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. <sup>3</sup> : C 08 K 5/15; C 08 K 5/34; C 07 D 307/83; C 07 D 209/34; C 07 D 493/04																	
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched <sup>4</sup></div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; border: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; vertical-align: top; padding: 5px;">Int. Cl.<sup>3</sup></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">C 08 K 5/00; C 08 K 5/15; C 08 K 5/34; C 07 D 307/83; C 07 D 307/92; C 07 D 209/34; C 07 D 493/04</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>5</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. <sup>3</sup>	C 08 K 5/00; C 08 K 5/15; C 08 K 5/34; C 07 D 307/83; C 07 D 307/92; C 07 D 209/34; C 07 D 493/04											
Classification System	Classification Symbols																
Int. Cl. <sup>3</sup>	C 08 K 5/00; C 08 K 5/15; C 08 K 5/34; C 07 D 307/83; C 07 D 307/92; C 07 D 209/34; C 07 D 493/04																
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black;">Category <sup>*</sup></th> <th style="border: 1px solid black;">Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup></th> <th style="width: 10%; border: 1px solid black;">Relevant to Claim No. <sup>18</sup></th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; vertical-align: top; text-align: center;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">US, A, 3428649, published 18 February 1969, see column 3, line 45 to column 4, line 10 and claim, Janis Plostnieks</td> <td style="border: 1px solid black; vertical-align: top; text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; vertical-align: top; text-align: center;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Journal of Chemical Society, Perkin Trans. II, Padeleimon Karafiloglou et al. "Electron Spin Resonance Study of a stable Benzo ( b ) furanyl Radical", pages 1545 - 1548, published 1977, see formula I on page 1545 and example on page 1547, right hand column</td> <td style="border: 1px solid black; vertical-align: top; text-align: center;">29</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; vertical-align: top; text-align: center;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">US, A, 3862133, published 21 January 1975, see column 3, lines 45 - 53; Robert W. Layer</td> <td style="border: 1px solid black;"></td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; vertical-align: top; text-align: center;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">US, A, 3577430, published 4 May 1971, see column 3, lines 40 to 67, Janis Plostnieks</td> <td style="border: 1px solid black;"></td> </tr> </table>			Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>	A	US, A, 3428649, published 18 February 1969, see column 3, line 45 to column 4, line 10 and claim, Janis Plostnieks	1	A	Journal of Chemical Society, Perkin Trans. II, Padeleimon Karafiloglou et al. "Electron Spin Resonance Study of a stable Benzo ( b ) furanyl Radical", pages 1545 - 1548, published 1977, see formula I on page 1545 and example on page 1547, right hand column	29	A	US, A, 3862133, published 21 January 1975, see column 3, lines 45 - 53; Robert W. Layer		A	US, A, 3577430, published 4 May 1971, see column 3, lines 40 to 67, Janis Plostnieks	
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>															
A	US, A, 3428649, published 18 February 1969, see column 3, line 45 to column 4, line 10 and claim, Janis Plostnieks	1															
A	Journal of Chemical Society, Perkin Trans. II, Padeleimon Karafiloglou et al. "Electron Spin Resonance Study of a stable Benzo ( b ) furanyl Radical", pages 1545 - 1548, published 1977, see formula I on page 1545 and example on page 1547, right hand column	29															
A	US, A, 3862133, published 21 January 1975, see column 3, lines 45 - 53; Robert W. Layer																
A	US, A, 3577430, published 4 May 1971, see column 3, lines 40 to 67, Janis Plostnieks																
<div style="font-size: small;"> <sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>16</sup>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>"A"</sup> document defining the general state of the art</p> <p><sup>"E"</sup> earlier document but published on or after the international filing date</p> <p><sup>"L"</sup> document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p><sup>"O"</sup> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p><sup>"P"</sup> document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p><sup>"T"</sup> later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p><sup>"X"</sup> document of particular relevance</p> </div> </div> </div>																	
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup>  <div style="text-align: center;">12 May 1980 ( 12 - 5 - 1980 )</div> </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>  <div style="text-align: center;">21 May 1980 ( 21 - 5 - 1980 )</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           International Searching Authority <sup>1</sup>  <div style="text-align: center;">European Patent Office</div> </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           Signature of Authorized Officer <sup>10</sup> </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup> <div style="text-align: center;">12 May 1980 ( 12 - 5 - 1980 )</div>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup> <div style="text-align: center;">21 May 1980 ( 21 - 5 - 1980 )</div>	International Searching Authority <sup>1</sup> <div style="text-align: center;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer <sup>10</sup>											
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup> <div style="text-align: center;">12 May 1980 ( 12 - 5 - 1980 )</div>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup> <div style="text-align: center;">21 May 1980 ( 21 - 5 - 1980 )</div>																
International Searching Authority <sup>1</sup> <div style="text-align: center;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer <sup>10</sup>																

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 80/00017

<b>I. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>3</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC		
Int.Cl. <sup>3</sup> : C 08 K 5/15; C 08 K 5/34; C 07 D 307/83; C 07 D 209/34; C 07 D 493/04		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>4</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>3</sup>	C 08 K 5/00; C 08 K 5/15; C 08 K 5/34; C 07 D 307/83 C 07 D 307/92; C 07 D 209/34; C 07 D 493/04	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>5</sup>		
<b>III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>14</sup>		
Art +	Kennzeichnung der Veröffentlichung, <sup>16</sup> mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile <sup>17</sup>	Betr. Anspruch Nr. 18
	US, A, 3428649, veröffentlicht am 18. Februar 1969, siehe Spalte 3, Zeile 45 bis Spalte 4, Zeile 10 und Patentansprüche, Janis Plostnieks	1
	--	
	Journal of Chemical Society, Perkin Trans. II, Padeleimon Karafiloglou et al.: "Electron Spin Resonance Study of a stable Benzo (b) furanyl Radical", Seiten 1545-1548, veröffentlicht in 1977, siehe Formel I von Seite 1545 und Beispiel von Seite 1547, rechte Spalte	29
	--	
A	US, A, 3862133, veröffentlicht am 21. Januar 1975, siehe Spalte 3, Zeilen 45-53; Robert W. Layer	
	--	
A	US, A, 3577430, veröffentlicht am 4. Mai 1971, siehe Spalte 3, Zeilen 40 bis 67, Janis Plostnieks	
	-----	
<p>+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen:<sup>15</sup></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert</p> <p>"E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche <sup>2</sup>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <sup>2</sup>
12. Mai 1980		21. Mai 1980
Internationale Recherchenbehörde <sup>1</sup> EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <sup>20</sup> G. L. M. KRUYDENBERG